Lane Medical Library

Ueber den

Tolubalsam und seine Entstehung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Bern

von

Paul Oberländer

Apotheker aus Weimar.

BERLIN 1894.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler,

SW. 19, Jerusalemerstr. 56.

Ueber den

Tolubalsam und seine Entstehung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Bern

von

Paul Oberländer

Apotheker aus Weimar.

BERLIN 1894.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler,

SW. 19, Jerusalemerstr. 56.

Auf Antrag von Herrn Prof. Dr. Tschirch von der Fakultät genehmigt und mit dem Imprimatur versehen.

Bern, den 1. November 1894.

Der Dekan der philosophischen Fakultät
Prof. Dr. Woker.

Seinem Freunde und Collegen

W. A. Herb

in Freundschaft gewidmet.

Der Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute der Universität Bern ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. **Tschirch** spreche ich für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung und für das mir stets in reichstem Masse erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank aus.

Die frühesten Nachrichten über den Tolubalsam verdanken wir Monardes[1]), welcher sonderbarer Weise den Balsambaum mit Fichten verglich, jedoch richtig angegeben hat, dafs der Balsam in der Provinz Tolu zwischen Cartagena und Nomen Dei gesammelt werde. Der Tolubalsam[2]), Balsam de Tolu, Baume de Tolu, wird durch Einschnitte in den Stamm von *Myroxylon Toluifera* (*syn. Myrospermum Toluiferum Richard, Toluifera Balsamum Linné*), einem im nördlichen Teile Südamerikas, in den Gebirgen von Turbaco und Tolu und am Magdalenenstrome wachsenden Baume gewonnen.

In Bezug auf die Zusammensetzung des Tolubalsams stimmen die Angaben verschiedener Chemiker nicht völlig überein. Die frühesten Angaben über die Zusammensetzung desselben verdanken wir Plantamour aus Genf und wurden dieselben später von Fremy bestätigt.

Nach Fremy[3]) enthält der Tolubalsam aufser Harzen, Zimmtsäure und Cinnameïn, also, falls dieses Cinnameïn dieselbe Zusammensetzung, wie das des Perubalsams[4]) hat, Benzoesäure- und Zimmtsäurebenzylester. Nach seiner Ansicht enthielt der Tolubalsam dieselben Bestandteile wie der Perubalsam, da er darin dieselbe Säure, dieselbe flüssige Materie (Cinnameïn) und dasselbe Harz wiederfand, welches letztere, obwohl schwerer schmelzbar als Perubalsamharz, doch in seiner Zusammensetzung von diesem nur durch einen Mehrgehalt der Elemente des Wassers abwich. Beide Balsame unterschieden sich nur

---

[1]) Historia medicinal etc. 1574, S. 121, 123, Cap. Balsamo de Tolu.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie III, 1891, pag. 147.

[3]) Annalen der Pharmacie XXX, p. 338. Annal. de Chim. et de phys. T. 70, p. 180. Jahresb. XX, p. 396.

[4]) Annal. 44, p. 304.

durch die Leichtigkeit, mit welcher der Tolubalsam verharzt, was beim Perubalsam viel langsamer von statten ging. Doch diese Thatsache führte er darauf zurück, dafs gewisse vegetabilische Oele mit grofser Leichtigkeit verharzen, während andere dagegen sehr lange flüssig bleiben, obwohl sie dieselbe chemische Zusammensetzung haben. Er betrachtete daher den Tolubalsam als einen veränderten Perubalsam. Beim Behandeln des Balsams mit alkoholischer Kalilauge bekam er nur Zimmtsäure. Der harzartige Anteil besafs alle Eigenschaften des Perubalsamharzes; er färbte sich mit Schwefelsäure, was ganz charakteristisch ist, sehr schön rot.

Im Jahre 1841 untersuchte Deville[1]) den Tolubalsam und nach ihm besteht derselbe aus folgenden Substanzen:

Tolen, einem flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{24}H_{18}$, Benzoesäure und Zimmtsäure, Cinnameïn, Harz, Benzoesäure-Aethyläther und Benzoën (Toluol), einem flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_8$. Die beiden Letzteren sind Produkte der trockenen Destillation.

Durch Destillation mit wenig Wasser erhielt er ca. 0,2 Proz. Tolubalsamöl, welches aus Tolen, Benzoesäure und Cinnameïn bestand. In letzterem fand er viel Benzoesäure, aber sehr wenig Zimmtsäure, also ein umgekehrtes Verhalten als beim Perubalsam. Das Tolen erhielt er durch Erhitzen des rohen Oeles auf 160° und Rektifikation des Destillats über Kalihydrat. Nach dem Tolen ging bei der Destillation des rohen Toluöls Benzoesäure und bei 340—350° Cinnameïn über. Durch Behandlung des Tolubalsams mit kohlensaurem Natron oder mit verdünnter Kalilauge erhielt Deville Benzoesäure; durch Ausziehen mit heifsem Wasser Zimmtsäure. Fremy bekam mittelst alkoholischer Kalilösung aus dem Tolubalsam nur Zimmtsäure. — Nach Auflösen des Balsams in sehr verdünnter Kalilauge und längerem Einleiten von Kohlensäure in die Lösung fiel ein Teil des Harzes an Kali gebunden nieder. Ein anderer Teil wurde durch Chlorcalcium gefällt. Das Filtrat enthielt dann noch benzoesaures und zimmtsaures Kali. Die Harzlösung zersetzte er durch Salzsäure, löste das abgeschiedene Harz in Alkohol und fällte es durch Wasser wieder aus, wodurch ein rosenrotes, schwach nach Vanille riechendes, mit rauchender Salpetersäure sich entzündendes Pulver erhalten wurde. Der harzartige Rückstand von der Bereitung des Tolubalsamöls lieferte beim Erhitzen anfangs eine farblose, zähe, beim Erkalten krystallisierbare, hauptsächlich aus Benzoesäure bestehende Substanz. Später, bei weit höherer Temperatur, ging neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und wenig Wasser eine schwere, farblose, sehr dünne Flüssigkeit über, die aus

[1]) Ann. d. Chem. 44, p. 304. Berz. Jahresb. XXIII, p. 349.

Benzoeäther und einem Kohlenwasserstoff dem Benzoën (Toluol) bestand.

Zur Bestimmung, ob es nur ein Harz oder ein Gemisch von mehreren sei, wurden keine Versuche von ihm angestellt.

E. Kopp[1]) unterwarf später das Harz einer erneuerten Untersuchung und stellte die Meinung auf, der Hauptbestandteil des Tolubalsams sei ein weiches Harz, das sich durch Einwirkung der Luft in ein neues besonderes Harz und Zimmtsäure leicht umbilden lasse, sowie, dafs Tolen bei derselben Gelegenheit gebildet werde. Letzterem Harz legt er den Namen β Harz bei. Er bestätigt die meisten der von Deville erhaltenen Resultate und enthält der Tolubalsam nach ihm:

1. eine geringe Menge Tolen $C_{10}H_8$
2. freie Zimmtsäure
4. ein in Alkohol wenig lösliches Harz.

Er bestreitet dagegen die Anwesenheit von Benzoesäure und Cinnameïn.[2]) Bezüglich des Tolens $C_{10}H_8$ hält er diese Formel für wahrscheinlicher als die von Deville angenommene $C_{24}H_{18}$. Das in Alkohol und Aether lösliche Alphaharz war braun, durchscheinend, glänzend; es schmolz bei 60° und wurde von konzentrierter Schwefelsäure purpurrot gefärbt. Die Lösung in Kalilauge geht, der Luft ausgesetzt, in Betaharz über. Bei der trocknen Destillation lieferte es Benzoën und Benzoesäure. Das Betaharz war bräunlich gelb, matt, geruch- und geschmacklos, schmilzt wenig über 100° C. und löst sich in nur geringer Menge in Alkohol und Aether. Schwefelsäure färbt es violett. In Kalilauge löste es sich mit brauner Farbe. Es ist beständiger als das Alphaharz. Bei der Behandlung des Gemenges beider Harze mit Salpetersäure erhielt er an flüchtigen und gasförmigen Produkten Kohlensäure, salpetrige Säure, Stickoxyd, Bittermandelöl, Blausäure, wenig Benzoesäure; im Rückstande blieb eine gelbe, flockige Masse, die aus Benzoesäure und einem gelben, harzartigen Körper bestand.

Scharling[3]) stellte sich bei der Bearbeitung des Tolubalsams unter Berücksichtigung der früheren Untersuchungen zunächst die drei Fragen:

Wird der Tolubalsam aus Tolen gebildet oder ist die Annahme Kopp's begründet, dafs Tolen durch den von ihm mit dem Namen α-Harz im Tolubalsam bezeichneten Körper gebildet werde.

---

[1]) Annal. 97, p. 71; 64, p. 372; Journal f. prakt. Chem. 41, p. 326; Pharm. Centralblatt 1847, p. 433; Jahresb. 1847/48, p. 736.

[2]) Gmelins Handbuch, 4. Auflage VII 1802.

[3]) Annal. 90, p. 71; Journal f. prakt. Chem. 67, p. 420; Jahresb. 1856, p. 627; Annal. d. Chem. 97, p. 68.

Die zweite Hauptfrage, die ihn beschäftigte, betraf die Angabe Deville's, dafs sich in den vom Harz des Tolubalsams gewonnenen Produkten benzoesaures Aethyloxyd befände. Drittens hatte Deville bei seinen Versuchen so bedeutende Quantitäten Benzoesäure gefunden, dafs ihm Fremy's ältere und Kopp's neuere Angaben, dafs der Balsam nur Zimmtsäure enthalte, zweifelhaft schienen. Neben diesen Fragen drängten sich ihm noch andere auf, als: ob der Tolubalsam wirklich Cinnameïn enthalte, ob die im Tolubalsam und Perubalsam enthaltenen Harze identisch seien, wie es Fremy auf Grund ihrer scheinbar gleichförmigen Verwandlung durch Schwefelsäure vermutete.

Durch Destillation des Balsams erhielt Scharling ca. 1 Proz. ätherisches Oel und wenn die Destillation durch Einleiten von Wasserdampf, der auf + 170° C. erhitzt war, vollendet wurde, noch 0,2 Proz. vom Gewichte des Balsams. Durch all' seine Versuche kam er zur Ansicht, dafs Tolen sich während der Vegetation bilde, dafs es aber durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser die Bildung der übrigen Bestandteile des Tolubalsams veranlasse. An der Luft wird das Tolen langsam zu einer harzartigen Substanz, für welche (nach dem Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure) Scharling die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_2$ annimmt. Cinnameïn und benzoesaures Aethyloxyd konnte er nicht als Bestandteile des Tolubalsams entdecken. Bezüglich der im Balsam vorkommenden Säuren bestätigt Scharling die Angaben Deville's; er erhielt bei Einwirkung auf 170° erhitzter Wasserdämpfe auf Tolubalsam, welcher vorher durch Destillation mit Wasser von Tolen befreit war, eine sich verflüchtende Säure, die er als Benzoesäure erkannte. Auch durch wässeriges kohlensaures Natron liefs sich aus dem Tolubalsam Benzoesäure neben Zimmtsäure ausziehen. Die in dem Balsam enthaltenen Harze gaben, mit Bimstein gemischt und der trockenen Destillation unterworfen, ein Destillat, welches aufser Toluol und Phenol auch eine Flüssigkeit enthielt, die Scharling als im wesentlichen aus benzoesaurem Methyläther bestehend betrachtet. Dasselbe Zersetzungsprodukt entsteht auch bei Einwirkung von auf 260° erhitzten Wasserdämpfen auf Tolubalsam. Bezüglich der enthaltenen Harze bestätigt Scharling die Existenz des von E. Kopp beschriebenen Harzes $C_{36}H_{20}O_{10}$, aber er glaubt, dafs der von letzterem angenommene harzartige Bestandteil $C_{36}H_{19}O_8$ keine reine Substanz gewesen sei. Ueber die Harze schreibt er ferner: „Dafs das α-Harz ein bestimmter chemischer Stoff sei, möchte ich bezweifeln, indessen sind meine Versuche in dieser Beziehung noch zu unvollständig, als dafs ich mich hierüber zur Zeit auslassen dürfte. Durch langes Kochen dieses Harzes mit Kali und braunem Bleioxyd erhielt ich einen in Weingeist leicht löslichen Körper, der ungefähr wie α-Harz aussah, der 3proz. Asche enthielt."

Für obiges Harz fand er eine Formel, welche recht gut mit der von Kopp aufgestellten Formel für β-Harz übereinstimmte.

Auch Riche war der Ansicht, dafs der Tolubalsam auch freie Benzoesäure enthalte, während Pelouze und Fremy nur Zimmtsäure gefunden haben.

Girardin bezeichnet als Bestandteile des Balsams Benzoesäure und Zimmtsäure. Endlich geben noch Littré und Robin an, dafs der Tolubalsam viel Benzoesäure und wenig Zimmtsäure enthalte.

Behandelt man nach R. Carles[1]) den Balsam mit kochendem Wasser und läfst erkalten, so scheidet sich eine reichliche Krystallisation aus, deren Natur verschieden gedeutet wird. Nach Guibourt besteht dieselbe aus Benzoesäure und Zimmtsäure. Unter diesen Umständen hielt es Carles für notwendig, eine neue Untersuchung darüber anzustellen, welche zu dem Resultate führte, dafs sowohl der harte, wie weiche Balsam kein Gemenge von zwei Säuren sei, sondern allein aus Zimmtsäure bestehe.[2])

Busse[3]) suchte den Grund, weshalb so verschiedene Resultate bei den Untersuchungen des Tolubalsams erhalten wurden, teilweise darin, dafs man Methoden einschlug, welche eine Zersetzung der ursprünglich vorhandenen Produkte herbeiführen mufsten. Er verfuhr daher nach der Methode, welche Kraut bei seiner Untersuchung über den Perubalsam angewendet hatte, und welche eine Zersetzung der ursprünglichen Bestandteile möglichst vermeidet. Busse wies im Tolubalsam aufser Harz freien Benzylalkohol nach, ferner Zimmtsäure-Benzylester, begleitet von Benzoesäure-Benzylester, freie Zimmtsäure und Benzoesäure. Er fand demnach im Tolubalsam dieselben neutralen Körper, welche Kraut im Perubalsam nachgewiesen hatte, nur in geringerer Menge und in anderen Verhältnissen, denn dort wurde hauptsächlich Benzoesäure-Benzylester erhalten, hier bildete die Hauptmenge Zimmtsäure-Benzylester. Beide Ester, obwohl in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fest, beharrten hier in flüssiger Form.

In den neueren Lehr- und Nachschlagebüchern finden sich die verschiedensten Angaben in Betreff der Zusammensetzung des Tolubalsams und seiner Löslichkeit.

Flückiger führt in seiner Pharmakognosie, III. Auflage 1891, als Bestandteile die von Busse gefundenen auf, als Harz, Zimmtsäure, Benzoesäure, Benzoesäure-Benzylester und Zimmtsäure-Benzylester. Allerdings bezweifelt er die Anwesenheit des letzteren, da dieser Ester sich aus dem Balsam vermittelst Schwefelkohlenstoffs

---

[1]) Archiv d. Pharm. 1875 p. 83.
[2]) Journ. d. Pharm. 1874 XIX. 112.
[3]) Berichte 1876. 833.

gewinnen lassen müfste, was jedoch nicht der Fall ist. Als fernere Bestandteile führt er ca. 1 Proz. Tolen $C_{10}H_{16}$ und Toluol an. Letzteres wurde neben Benzoesäure, Zimmtsäure, Phenol, Styrol und Estern der Benzoesäure bei der trockenen Destillation des Rückstandes von der Destillation des Tolens erhalten. Da die Säuren schon durch kochendes Wasser in Lösung gebracht werden konnten, schien der grösste Teil in freiem Zustande im Balsam vorhanden zu sein.

Ueber den Tolubalsambaum im Vergleich zu *Toluifera Pereirae* schreibt Flückiger: „Im Gegensatz zu *Toluifera Pereirae* erreicht *Toluifera Balsamum* eine Höhe von 13 bis 20 m. Der Kelch des Tolubaumes ist röhrenförmig, die Perigonblätter glatt, nicht gekräuselt. Diese Unterschiede liefsen sich erst feststellen, nachdem Hanbury 1868 von Anton Goering, der damals in Venezuela reiste, Blüten sowie unreife und reife Hülsen des Tolubaumes erhalten hatte. Letztere sind am Grunde abgerundet, nicht aber verschmälert wie beim Perubalsambaum. Baillon[1]) hält dafür, dafs der Tolubaum nur eine Form von Toluifera Pereirae Baillon sei.

Nach E. Schmidt[2]) löst sich der Tolubalsam leicht in Alkohol von 90—91 Proz., Chloroform, Aceton, Kali- und Natronlauge. In Aether ist er nur teilweise löslich. Nach ihm enthält er ca. 1 Proz. eines schwach rechtsdrehenden, bei 100—170° C. siedenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, das Tolen, ferner etwa 1 Proz. eines Gemenges von Zimmtsäure-Benzylester, Benzoesäure-Benzylester und Benzylalkohol, wechselnde Mengen von freier Benzoesäure und Zimmtsäure, sowie Harze unbekannter Zusammensetzung. Bei der trocknen Destillation lieferten letztere neben anderen Produkten Toluol. Endlich wiefs E. Schmidt auch Vanillin im Tolubalsam nach.

Gehe & Co. berichtet in seinen Handelsberichten vom September 1892, dafs harter Tolubalsam nur selten importiert würde und um diese Beschaffenheit zu erreichen, in den Eingangshäfen einfach Colophon zugesetzt werde. Behufs Nachweis desselben bedient man sich der konzentrierten Schwefelsäure, die mit dem in Essigsäure gelösten Rückstand des Schwefelkohlenstoffauszuges eine rein rote Färbung und keine Mischfarbe, wie rotgrün, braun etc. geben darf. Reiner Balsam löst sich bis zu 25 Proz. in Schwefelkohlenstoff und je nach dem Gehalte an fremden Harzen steigert sich die Löslichkeit.

E. Dieterich veröffentlicht in den Helfenberger Annalen 1891 die gefundenen Jodzahlen von verschiedenen Proben Tolubalsam und zwar betrugen dieselben:

[1]) Botanique medic. 1884. 673. 676.
[2]) Pharm. Chem. p. 1036.

93,13—150,28
v. Schmidt und Erban fanden 165,0
Beckurts und Brüche „ 153,0—170,0.

Bezüglich der Löslichkeit führt Dieterich folgendes an:

			Spiritus vollst. löslich	Aether	Chloroform	Essigäth.	Benzol	Petroläth.	Terpentinöl	CS_2
				vollständig löslich						
Tolubals.	Probe	B.	„	46,80	„	„	12,27	93,5	66,69	73,20
„		D.	„	32,70	„	„	3,61	97,73	62,10	67,98
„	dep.	A.	„	12,91	„	„	fast vollst.	89,78	61,03	11,82
„	nat.	A.	„	15,68	„	„	„	97,78	45,45	52,02
„	opt.	C.	„	43,91	fast vollst.	„	17,73	98,78	72,18	80,34

Die Zahlen geben das Unlösliche in Prozenten an.

Die Säure-, Ester- und Verseifungszahl lieferte ihm folgende Ergebnisse [1]):

Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
126,0	55,0	181,0
121,0	60,6	181,6
124,1	49,0	173,1
158,6	14,0	172,6
154,0	32,6	186,6

Kremel [2]) fand die

Säurezahl . . .	100,6—127,2
Esterzahl . . .	26,7—58,7
Verseifungszahl .	153,9—159,3

Bezüglich der Verwandtschaft des Tolubalsam- und Perubalsambaumes heifst es in dem kürzlich erschienenen „Atlas der offizinellen Pflanzen“ von Berg und Schmidt neu herausgegeben von Meyer und Schumann folgendermafsen: „Wenn es auch keine Schwierigkeit macht den Peru- und Tolubalsambaum zu unterscheiden nach den typischen Exemplaren, wie sie uns durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit des Kurators am Hanbury-Museum in London zum Studium vorlagen, so wird es doch in gewissen Fällen keineswegs leicht sein, ein Urteil über getrocknete Exemplare abzugeben. Baillon hat deswegen auch beide Arten vereinigt und die zuletzt besprochene nur als Varietät des Tolubalsambaumes betrachtet. Kein Zweifel kann darüber bestehen, dafs die von Klotzsch aufgestellten Arten nicht haltbar sind, zumal sie nach den

[1]) Helfenberger Annalen 1889.

[2]) Comment. zum Arzneibuch für d. Deutsche Reich v. Hirsch & Schneider p. 161.

uns zur Einsicht vorliegenden Originalen auf Grund eines durchaus mangelhaften Materials beschrieben worden sind. Den Ansichten Baillons möchten wir aber solange nicht beipflichten, als nicht umfangreichere und sorgfältigere Studien an genügendem Materiale gemacht worden sind. Die wesentliche Verschiedenheit der Balsame spricht doch auch sehr stark für die Wahrung der spezifischen Differenz. Sollte sich indefs herausstellen, dafs das Produkt seine andere Natur nur der Verschiedenheit in der Gewinnung verdankt, so würde der Gedanke an eine Verbindung beider Arten mehr Gewicht erhalten."

In Bezug auf die Zusammensetzung des Tolubalsams stimmen also die Angaben verschiedener Chemiker nicht überein. Nach Ansicht der meisten Autoren bedarf namentlich das Harz noch genauerer Untersuchung, wie gerade die abweichenden Resultate der früheren Untersuchungen von Fremy, Deville, Kopp etc. erkennen liefsen. Besonders erschien mit Rücksicht auf die nahe Verwandtschaft der beiden Stammpflanzen des Tolu- und Perubalsams eine nach der gleichen Methode durchgeführte, vergleichende chemische und botanische Untersuchung derselben von Interesse.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Tschirch habe ich nun den Tolubalsam einer neueren Untersuchung namentlich mit Rücksicht auf das Harz unterworfen. Gleichzeitig habe ich auch eine chemische Untersuchung der Rinde von *Myroxylon Toluifera* vorgenommen, da auch hierüber nichts bekannt ist. Zu diesen Untersuchungen wurde mir von Herrn Prof. Dr. Tschirch sicher bestimmte Rinde zur Verfügung gestellt, die derselbe dem botanischen Garten in Buitenzorg verdankt.

Ich knüpfte dabei an Untersuchungen an, die schon vor längerer Zeit im pharmaceutischen Institute der Universität Bern von den Herren Dr. Oesterle und Sellin begonnen und schon ein beträchtliches Stück gefördert waren, als der Tod des Letzteren die Arbeiten unterbrach. Die bis dahin erzielten Ergebnisse wurden mir von Herrn Dr. Oesterle aufs Bereitwilligste zur Verfügung gestellt, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

I. Chemischer Teil.

Chemische Untersuchung des Balsams.

Als Untersuchungsmaterial benutzte ich einen von der Firma Haaf, Bern, bezogenen Tolubalsam; er stellte glänzend rötlich braune Stücke von schön rotem Bruche dar. Unter dem Mikroskop war eine deutlich krystallinische Struktur zu erkennen. Da die Mitteilungen über die Löslichkeit des Balsams von einander abwichen, stellte ich zunächst diesbezügliche Versuche an und fand, dafs der Tolubalsam in Aether vollständig löslich ist, obwohl in die meisten Lehrbücher die unrichtige Behauptung übergegangen ist, dafs derselbe in Aether nur teilweise löslich sei. Zerrieben stellt der Balsam ein gelbliches Pulver dar von feinem, aromatischem Geruch, welches an der Luft aufbewahrt, sich dunkler färbt. Mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt, gab er starken Bittermandelölgeruch, was auf einen Gehalt von Zimmtsäure schliefsen liefs. Er schmilzt bei ca. 65° C. unter Verbreitung eines balsamischen Geruches; stärker erhitzt, brennt er mit stark rufsender Flamme. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll grüne Färbung, was auf einen Gehalt an Gerbstoff deutet. Der gepulverte Balsam wochenlang über Schwefelsäure getrocknet, behielt sein konstantes Gewicht.

Eine Rückstandsbestimmung (Holzrückstände, sowie sonstige Verunreinigungen) ergab 3 Proz. derselben.

2 kg fester Tolubalsam wurde, nachdem er vorher gröblich gepulvert worden war, mit Aether übergossen und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltriert und der Rückstand nochmals mit Aether einen Tag stehen gelassen und abermals filtriert. Die ätherische Lösung reagierte sauer und war dunkelbraun gefärbt. Ich verfuhr nun nach der Methode, wie sie Kraut bei seiner Untersuchung des Perubalsams [1]) und später Busse bei der Untersuchung des Tolubalsams [2]) bereits angewandt hatte, durch welche eine eventuelle Zersetzung ausgeschlossen ist. Um etwa vorhandene Ester, Kohlenwasserstoffe und Aldehyde zu isolieren, schüttelte ich den in Aether gelösten, vom Rückstand abfiltrierten

[1]) Berl. Ber. 2, 180.
[2]) Berl. Ber. 9, 830.

Tolubalsam mit verdünnter 3prozentiger Natronlauge aus, wodurch das in dem Aether gelöste Harz in die Natronlauge überging. Hierzu wurden ganz beträchtliche Mengen derselben gebraucht. Ich machte dabei die merkwürdige Beobachtung, dafs die Flüssigkeit beim Ausschütteln zu einer gallertigen Masse erstarrte. Der Aether liefs sich von derselben nicht mehr trennen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erwies sich die Gallerte nicht krystallinisch. Nach vielfachen Versuchen stellte es sich heraus, dafs die Konzentration der ätherischen Lösung, sowie das Mengenverhältnis der Natronlauge eine grofse Rolle hierbei spielte. Auch durfte nicht allzu lange geschüttelt werden. Es wurde absichtlich eine möglichst verdünnte Natronlauge verwendet, um einer eventuellen Verseifung der vorhandenen Ester möglichst vorzubeugen. Das Ausschütteln wurde solange fortgesetzt, bis der Aether nicht mehr sauer reagierte: die dunkelbraun gefärbte Lauge wurde abgelassen. Die ätherische, gelb gefärbte Lösung wurde mit destilliertem Wasser einige Male durchgeschüttelt, um jede Spur von Alkali zu entfernen.

Diese ätherische Flüssigkeit wurde nun, um auf in den Aether übergegangene Aldehyde zu prüfen, $^1/_4$ Stunde lang ununterbrochen mit 100,0 g einer gesättigten wässrigen Lösung von saurem schwefligsauren Natron tüchtig geschüttelt. Sobald sich die Flüssigkeiten geschieden hatten, wurde die wässrige Lauge abgelassen und der zurückbleibende Aether noch einmal mit 50,0 g Sulfitlauge anhaltend geschüttelt. Behufs Zersetzung der eventuell gebildeten Aldehydverbindung wurden die vereinigten wässrigen Laugen mit 225,0 g kalter, verdünnter Schwefelsäure, hergestellt aus 3 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure und 5 Volumteilen Wasser, versetzt. Sobald die Entwicklung von schwefliger Säure nachgelassen hatte, wurde zur vollständigen Vertreibung derselben auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete saure Lauge wurde dann in einem Scheidetrichter mehrere Male mit nicht zu wenig Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bei möglichst niederer Temperatur hinterblieb kein Rückstand, Aldehyde waren somit nicht vorhanden.

Die nach dem Ausschütteln mit Sulfitlauge resultierende ätherische Flüssigkeit, die nach wiederholtem Behandeln mit Wasser vollständig neutral reagierte, wurde vorsichtig abdestilliert. Es hinterblieben.

ca. 150,0 g einer dunkelbraun gefärbten, dicken, höchst angenehm aromatisch riechenden Flüssigkeit, welche sich in Wasser teilweise löste und schwach saure Reaktion zeigte. Die Ausbeute betrug also 7,5 Proz. dieser öligen Flüssigkeit.

Das so erhaltene Produkt wurde mit geglühtem Kaliumcarbonat entwässert und ein Teil davon, um etwa darin vorhandenes Styracin oder sonstige krystallinische Körper zu isolieren, einige Wochen strengster Kälte ausgesetzt. Es krystallisierte jedoch nichts aus.

Um einer Zersetzung vorzubeugen, wurden 20,0 g obiger Flüssigkeit der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Ich erhielt folgende Fraktionen:

I. Fraktion bis 150° C. farblos; nur einige Tropfen.
II. „ „ 245° C. schwach gelb gefärbt; ebenfalls wenige Tropfen.
III. „ 265—270° C. gelb gefärbt, sehr aromatisch riechend.
IV. „ 280—290° C. dunkelgelb gefärbt, sehr aromatisch riechend.

Das Destillat war im Verhältnis sehr gering, der weitaus gröfste Teil blieb im Fraktionierkolben als dunkelbraune, schwere Flüssigkeit zurück, welche stark brenzlich roch und nach dem Erkalten fest wurde. Für die erste und zweite Fraktion liefs sich kein Siedepunkt feststellen und schien es nur Wasser zu sein. Das Fraktionieren wiederholte ich einige Male mit frischen Mengen meiner öligen Flüssigkeit, um gröfsere Mengen der einzelnen Fraktionen zur Verfügung zu haben.

Bei keiner der ersten beiden Fraktionen konnte ich freien Benzylalkohol auffinden, welcher in der Litteratur öfters erwähnt wird und welchen auch Busse bei seiner Untersuchung in sehr geringer Menge vorzufinden glaubte. Wahrscheinlich rührte dieser von Busse gefundene Benzylalkohol von der Zersetzung des Zimmtsäure-Benzylesters her. Dieser freie Benzylalkohol hätte sich in diesen beiden ersten Fraktionen befinden müssen, doch erhielt ich weder mit Kaliumpermanganat die Benzaldehydreaktion, noch wurde die Flüssigkeit durch Chromsäure zu Benzoesäure oxydiert.

Die dritte Fraktion wurde nun mit ca. 10prozentiger Kalilauge am Rückflufskühler verseift und das resultierende Gemisch mit Aether behandelt. Um das Alkali zu entfernen, wurde die Aetherlösung mit Wasser ausgeschüttelt und der Aether abgedunstet. Es resultierte eine farblose Flüssigkeit, die beim Fraktionieren

bei 202° (unkorr.) überging. Mit Kaliumpermanganatlösung erhitzt, wurde sie zu Benzaldehyd (erkenntlich am charakteristischen Geruch) oxydiert. Infolge dieser Eigenschaften mufste also Benzylalkohol vorliegen.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit liefs auf Zusatz von Schwefelsäure eine Säure fallen, welche nach dem Entfärben mit Tierkohle und Umkrystallisieren den Schmelzpunkt von 121° C. zeigte, also unzweifelhaft Benzoesäure war. Die Kaliumpermanganatreaktion fiel negativ aus, folglich war keine Zimmtsäure beigemischt.

Die vierte Fraktion, sowie der im Kolben zurückgebliebene theerartige Rückstand wurde ebenfalls mit verdünnter Kalilauge verseift und das Verseifungsprodukt mit Aether ausgeschüttelt. Eine zu starke Kalilauge mufste vermieden werden, da sonst zu heftiges Stofsen im Kolben auftrat. Der Aether hinterliefs nach dem Auswaschen und vorsichtigen Verdunsten auf dem Wasserbade eine fast farblose Flüssigkeit, welche einen Siedepunkt von 201° C. (unkorr.) hatte und mit Kaliumpermanganat erhitzt deutlichen Benzaldehydgeruch zeigte. Sie erwies sich demnach als Benzylalkohol.

Da alle Flüssigkeit bei 201° C. überging, so war die Anwesenheit von eventuell durch Verseifung von Styracin gebildetem Zimmtalkohol, welcher erst bei 250° C. siedet, ausgeschlossen.

Nach dem Absättigen mit Salzsäure der von der Aetherlösung getrennten, alkalischen, wässrigen Flüssigkeit fielen weisse Nadeln aus, welche die so charakteristische Benzaldehydreaktion gaben und nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmelzpunkt, von 133° C. als Zimmtsäure identifiziert wurden.

Da die Schmelzpunkte und Reaktionen mit der Untersuchung von Busse keine Differenzen ergab, hielt ich eine Elementaranalyse der gefundenen Säuren für unnötig.

Busse hatte bei seiner Untersuchung auch Zimmtsäure-Benzylester gefunden, doch zersetzte sich derselbe bei der Fraktionirung unter Abscheidung von Zimmtsäure, was darauf zurückzuführen ist, dafs dieser Ester sich nur im Vacuum unzersetzt destillieren läfst.

Um das Mengenverhältnis der beiden Ester im Tolubalsam zu bestimmen, machte ich folgenden Versuch, der eine ziemlich genaue Bestimmung der darin gebundenen Benzoesäure und Zimmtsäure er-

gab. 30,0 g der aromatischen, öligen Flüssigkeit wurde mit verdünnter, wässriger Kalilauge verseift. Obwohl mit alkoholischer Kalilauge die Verseifung schon bei geringerer Erwärmung sehr rasch eintritt, so wurde absichtlich nicht dieselbe angewendet, weil Benzylalkohol und Zimmtsäure leicht durch dieselbe zersetzt wird. Nach vollständiger Verseifung, welche ca. 3 Wochen in Anspruch nahm, da sehr vorsichtig infolge fortwährenden Stofsens erhitzt werden mufste, wurde, wie bereits oben erwähnt, das Verseifungsprodukt mit Aether ausgeschüttelt. Ich erhielt wie früher reinen Benzylalkohol als wasserhelle, dickliche, schwach riechende Flüssigkeit. Durch nochmaliges Fraktionieren wurde er vollständig gereinigt. Eine höher siedende Fraktion, wie Zimmtalkohol, wurde nicht bemerkt. Die Verbrennung der über Chlorcalcium entwässerten Flüssigkeit ergab:

0,1202 g Substanz lieferten 0,0840 g H_2O und 0,3430 g CO_2.

Berechnet für $C_6H_5CH_2OH$		gefunden
C	77,7 Proz.	77,70 Proz.
H	7,4 „	7,73 „

Vorliegende Flüssigkeit erwies sich also als Benzylalkohol.

Die resultierende alkalische Lauge wurde mit Salzsäure übersättigt und die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Dieselben wurden mit Tierkohle entfärbt, umkrystallisiert und getrocknet. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von ca. 100° C. (unkorr.). Um diese beiden Säuren von einander zu trennen, löste ich sie in absolutem Alkohol und leitete während zwei Stunden trocknes Salzsäuregas ein bis zur Sättigung. Das Reaktionsprodukt wurde erwärmt, bis die Salzsäure verjagt war, der äufserst angenehm riechende Rückstand wurde dann mit Aether aufgenommen und diese Aetherlösung mit schwacher Sodalösung geschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagierte. Nach dem Abdampfen des Aethers wurden die zurückbleibenden äufserst angenehm riechenden Aethylester der beiden Säuren über Chlorcalcium getrocknet und der Fraktionirung unterworfen. Der gröfste Teil ging beim Siedepunkt des Benzoesäureäthylesters, bei 213° C. über, der geringere Anteil bei 271° C., was auf den Zimmtsäureäthylester hinweist. Die so von einander getrennten Ester wurden mit Kalilauge verseift, die daraus resultierenden Säuren erwiesen sich als Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121° C. und als Zimmtsäure vom

Schmelzpunkt 133° C. Auch im Perubalsam war von Trog[1]) eine grofse Menge Benzoesäure-Benzylester gefunden worden und nur eine geringe Spur Zimmtsäure-Benzylester. Durch die verschiedene Menge dieser beiden Ester unterscheidet sich der Tolubalsam vom Perubalsam; beide Ester kommen in nicht sehr beträchtlicher Menge in demselben vor.

Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Tolubalsam's gegenüber dem Storax und der Sumatra-Benzoë veranlafste mich, denselben auch auf den Zimmtsäurephenylpropylester zu untersuchen, da sowohl Miller[1]) im Storax, wie Lüdy[2]) in der Benzoë denselben gefunden hatten. Ich versuchte nun 30,0 g meiner ölartigen Flüssigkeit mit Wasserdämpfen zu destillieren. Durch stetiges Erwärmen des Destillationskolbens verhinderte ich eine allzugrofse Wasseransammlung. Nach ca. 14 tägiger Destillation war alles Oel mit dem Wasser übergegangen und im Kolben nichts Beachtenswertes zurückgeblieben; ein Beweis, dafs der gesuchte Ester nicht zugegen war.

Behufs Isolierung der im Tolubalsam vorhandenen flüchtigen Körper destillierte ich denselben mit Wasserdämpfen. 50.0 g gepulverten Tolubalsam brachte ich in einen mit Liebig'schen Kühler versehenen Kolben und leitete Wasserdämpfe durch. Der Tolubalsam schmolz hierdurch zu einem braunen Harzklumpen zusammen. Nach sechsstündigem Destillieren wurde das milchig trübe Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Es roch unverkennbar nach Styrol, doch konnten keine Oeltropfen bemerkt werden. Der krystallinische Rückstand vom Aether schied nach dem Lösen in heifsem Wasser beim Erkalten weifse Krystallnadeln aus, die nach dem Reinigen mit Tierkohle und Trocknen einen Schmelzpunkt von 95° — 105° C. (unkorr.) ergaben. Wahrscheinlich war es Zimmtsäure und Benzoesäure, da ein Gemisch derselben diesen Schmelzpunkt besitzt. Bei der Destillation mit Wassserdämpfen waren demnach Spuren von Styrol und ein Gemisch von Zimmtsäure und Benzoesäure übergegangen. Ersteres liefs sich allerdings nur durch seinen so charakteristischen Geruch nachweisen. Obwohl sich Styrol ohne Zweifel vorfand, so kann man jedoch nicht behaupten, dafs dieses im Tolubalsam

---

[1]) Archiv d. Pharm. 1894. Band 232, 1. Heft.
[1]) Miller, Annal. Chem. B. 188 p. 201.
[2]) Lüdy, Arch. Pharm. 1893.

präexistiere, da sich durch Destillation von Zimmtsäure mit Wasserdämpfen Styrol bildet. Infolge des Vorhandenseins der Zimmtsäure im Tolubalsam kann daher das Vorkommen des Styrol's in demselben auf diese Weise nicht bewiesen werden.

Vanillinnachweis.

Die wässerige Lauge, wie sie oben nach dem Ausschütteln der ätherischen Tolubalsamlösung mit Natronlauge resultierte, wurde behufs Verjagung des darin gelösten Aethers auf dem Dampfbade erwärmt und nach dem Erkalten mehrere Tage trocknes Kohlensäuregas eingeleitet, wodurch das Harz sich als gelbes Pulver ausschied. Dasselbe wurde abfiltriert. Ist, entsprechend der Angabe von E. Schmidt, im Tolubalsam Vanillin enthalten, so mufste es sich in dieser noch alkalisch reagierenden Lauge befinden. Da mir 8 Liter Lauge zur Verfügung standen, dampfte ich zunächst bis auf ein Liter ein, wodurch sich zimmtsaures und benzoesaures Natrium, sowie geringe Mengen Harz, welche noch darin gelöst waren, abschieden. Die konzentrierte Lauge wurde dann mit Salzsäure so lange versetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagierte. Aus der heifsfiltrierten Lösung schied sich beim Erkalten ein Gemenge von viel Zimmtsäure und wenig Benzoesäure aus. Da noch freie Säuren in der Flüssigkeit enthalten waren, welche jedoch in der Kälte nicht ausfielen, wurde wieder alkalisch gemacht, eingedampft und mit Salzsäure ausgefällt. Dieses wurde solange fortgesetzt, bis sich nichts mehr ausschied. Besonders die Benzoesäure war schwer zu entfernen. Die resultierende Flüssigkeit wurde alsdann behufs Gewinnung des darin enthaltenen Vanillins wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, derselbe auf ein kleines Volum vorsichtig abdestilliert und die ätherische Lösung mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit anhaltend geschüttelt.

Letztere wurde, analog wie oben beim Nachweis von Aldehyden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wiederholt mit Aether behandelt. Der Aether hinterliefs nach vorsichtigem Verdunsten eine ölige, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit, die zu büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisierte und intensiv nach Vanillin roch. Da das Vanillin immer etwas gelblich gefärbt war, versuchte ich dasselbe mit Tierkohle in wässeriger Lösung zu reinigen. Leider hatte

ich aber nur wenig Substanz zur Verfügung und erhielt es auf diese Weise nie vollständig weifs. Durch mehrmaliges, sehr langsames und vorsichtiges Sublimieren zwischen zwei Uhrgläsern erhielt ich dagegen das Vanillin in prachtvoll weifsen Büschelchen von Krystallnadeln. Durch die Farbenreaktionen mit Pyrogallol und Salzsäure, sowie mit Phloroglucin und Salzsäure, ferner durch den Schmelzpunkt von 79° C. (unkorr.) erwiefs es sich als Vanillin. Auch war sein charakteristischer Geruch ganz unverkennbar. Der Prozentgehalt an Vanillin betrug 0,05 Proz.

Auch der Perubalsam enthält eine fast gleiche Menge.

Freie Säuren des Tolubalsams.

Die nach obigem Verfahren erhaltenen freien Säuren krystallisierten nach dem Reinigen mit Tierkohle beim Erkalten in schönen, weifsen Krystallen aus. Dafs es in der That ein Gemisch von Zimmtsäure und Benzoesäure war, bewies der Schmelzpunkt, welcher bei ca. 95° — 100° C. (unkorr.) lag. Um diese beiden Säuren zu trennen, wurden sie in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ihre Aethylester übergeführt. Nach dem Fraktionieren und Verseifung der Ester resultierte einerseits Benzoesäure, die bei 121° C. schmolz, andrerseits die bei 133° C. schmelzende Zimmtsäure. Letztere löste sich leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser und gab mit einer Lösung von Kaliumpermanganat übergossen beim Erwärmen einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl. Die Säure zeigte also alle Eigenschaften der Zimmtsäure.

Im Perubalsam konnte von Trog keine Benzoesäure nachgewiesen werden.

Die über Schwefelsäure getrockneten Substanzen der Elementaranalyse unterzogen, lieferten nachstehende Resultate:

0,1178 g Substanz lieferte 0,0520 g H_2O und 0,2974 g CO_2

Berechnet: für $C_7H_6O_2$	Gefunden:
C 68,85 Proz.	68,85 Proz.
H 4,9 Proz.	4,90 Proz.

Die Zahlen stimmen auf die Formel der Benzoesäure.

0,1322 g Substanz gab 0,0690 g H_2O und 0,354 g CO_2

Berechnet für $C_9H_8O_2$	Gefunden
C 72,97 Proz.	72,99 Proz.
H 5,41 Proz.	5,7 Proz

Die durch Verseifung des Esters erhaltene, also im Harz frei vorkommende Säure erwies sich somit als Zimmtsäure.

Die quantitative Bestimmung der Gesamtmenge der freien Säuren ergab ca. 12—15 Proz. zum gröfsten Teile Zimmtsäure, wenig Benzoesäure.

Eine vorgenommene Prüfung auf Gegenwart von Paracumarsäure blieb erfolglos, indem sich das Gemisch der Rohkrystalle der freien Säuren vollständig in Chloroform löste.

Untersuchung des Harzes.

Das durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lauge sich ausscheidende Harz war gelb gefärbt und betrug die Ausbeute nach dem Trocknen 80 Proz. Durch längeres Auswaschen mit lauwarmem Wasser wurde es von jeder Spur noch etwa darin vorhandener freien Säure befreit. Getrocknet stellte es ein gelbes, sehr schwach, aber angenehm riechendes Pulver dar, welches sich in Alkohol, Alkalien, Eisessig, Aceton sehr leicht löst. In Chloroform und Aether ist es nur teilweise löslich, in Petroläther und Benzol gar nicht. Bei Luftzutritt verändert das gelbe Harz seine Farbe sehr leicht und färbt sich rosenrot. Auf Zusatz von Eisenchlorid nimmt die alkoholische Lösung grüne Farbe an. In heifsem Wasser ballt sich das Harz zu braunen, klebrigen Klumpen zusammen, welche sich kneten liefsen. Beim längeren Kochen mit Wasser nimmt dieses saure Reaktion an, obwohl es vorher vollständig neutral reagierte. In der Kälte schieden sich aus der wässerigen Lösung kleine Krystallnadeln ab. Es bewies dies, dafs eine Spaltung eingetreten sein mufste. Unter Berücksichtigung der auch bei anderen Harzen im pharmaceutischen Institut in Bern gemachten Erfahrungen vermutete ich, dafs ich es auch hier mit einem Harzester zu thun hatte.

Behufs Darstellung des Reinharzes wurde das ausgefällte und gut ausgewaschene Harz in Natronlauge gelöst und heifse Wasserdämpfe eingeleitet, schliefslich mit Salzsäure das Harz wieder gefällt. Aus der heifsfiltrierten Lösung schieden sich beim Erkalten reichlich Krystallnadeln ab, welche gesammelt wurden und sich später als ein Gemisch von Zimtsäure und Benzoesäure erwiesen. Obwohl jeden Tag das Harz mit Salzsäure ausgefällt, von den frei

gewordenen Säuren abfiltriert und mit frischer Natronlauge verseift wurde, so mufste dies Verfahren doch ca. 6—8 Wochen fortgesetzt werden, bis das Harz keine Benzaldehydreaktion mehr gab, also alle Zimmtsäure aus ihm entfernt war. Beim Absättigen mit Salzsäure schieden sich dann nach dem Erkalten keine Krystalle mehr aus. Das Harz, welches anfangs gelb gefärbt war, wurde immer dunkler und ballte sich zu kleinen Klümpchen zusammen, die in heifsem Wasser nicht mehr zusammenschmolzen, sondern spröde, sandig, pulverig wurden, ein Zeichen, dafs die Verseifung nach den gemachten Erfahrungen zu Ende war. Durch dieses anhaltende Behandeln mit Wasserdämpfen wurde also das Harz nach und nach völlig geruchlos und verseift. Die Filtrate und Waschwässer wurden zwecks Sammlung der an das Harz gebundenen Säuren aufbewahrt. Dieselben wurden später nach Zusatz von Alkali bis auf die Hälfte eingedampft und alsdann schwach angesäuert. Beim Erkalten schieden sich abermals Krystallnadeln ab, die mit den früher erhaltenen vereinigt wurden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heifsem Wasser gelang es unter Zuhilfenahme von Tierkohle, diese gelbgefärbten Krystalle ganz weifs zu erhalten. Sie zeigten nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 95—100° C. (unkorr.), ein Beweis, dafs ein Gemisch von Säuren vorlag. Mit Kaliumpermanganat erwärmt, gaben sie intensiven Bittermandelölgeruch.

Da ich neben Zimmtsäure die Benzoesäure vermutete, löste ich die Krystallisation behufs Trennung in absolutem Alkohol und führte sie durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Aethylester über. Bei der fraktionierten Destillation erhielt ich auch hier den bei 212° C. übergehenden Benzoesäure-Aethylester und den bei 271° C. übergehenden Zimmtsäure - Aethylester. Durch Verseifung dieser Ester resultierte wieder Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121° C. und Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133° C.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab im ersteren Falle:

0,1378 g Substanz verbrannten zu 0,065 g H_2O und 0,3484 g CO_2,

Berechnet für $C_7H_6O_2$	Gefunden
H 4,9 Proz.	5,2 Proz.
C 68,85 Proz.	68,94 Proz.

Die Zahlen stimmen auf die Formel der Benzoesäure.

0,1088 g Substanz ergaben 0,0554 g H_2O und 0,2910 g CO_2.

Berechnet für $C_9H_8O_2$		Gefunden
C	72,9 Proz.	72,9 Proz.
H	5,4 „	5,6 „

Die zweite Säure war also Zimmtsäure. Letztere Säure war bedeutend vorherrschend, im Gegensatz zu der nur in geringer Menge anwesenden Benzoesäure.

Die durch Spaltung des Harzesters erhaltenen Säuren erwiesen sich demnach als Zimmtsäure und Benzoesäure. Da durch obige Verseifung das Aussehen und die Eigenschaften des Harzes sich vollständig geändert hatten, so glaubte ich es auch hier, wie bei der Benzoe und dem Perubalsam, mit einem Harzalkohol zu thun zu haben, welchen Harzalkoholen Tschirch [1]) den Namen Resinole gegeben hat.

Nachdem nun der Tolubalsam von Estern, Aldehyden und Säuren befreit war und nachdem wochenlang heifse Wasserdämpfe durchgeleitet worden waren, erwies er sich als ein dunkelbraunes, völlig geruch- und geschmackloses Pulver. Um zu untersuchen, ob der so erhaltene Alkohol ein Gemisch von zwei Alkoholen sei, führte ich die Lüdy'schen Benzoresinol- und Resinotannolreaktionen aus, indem ich das Harz in verdünnter Kalilauge löste und zu der klar filtrierten, braun gefärbten Lösung konzentrierte Kalilauge zusetzte, wodurch ein amorpher Niederschlag ausfallen soll, der beim längeren Kochen krystallinisch wird. Die Reaktion fiel jedoch negativ aus; wohl aber trat die Resinotannolreaktion ein, indem Resinotannol in alkoholischer Lösung durch alkoholische Kalilauge als amorpher, dunkelbrauner Niederschlag, Resinotannolkalium, ausgefällt wird. An der Luft färbt sich dieses unter Wasseraufnahme bald dunkler und zersetzt sich unter Rückbildung von Resinotannol. Man kann den Harzalkohol des Tolubalsams Toluresinotannol nennen.

Der Harzalkohol.

Toluresinotannol.

Eine vorgenommene quantitative Aschenanalyse ergab, dafs mein Harzalkohol mit 0,6 Proz. Calcium verunreinigt war. Um ihn nun

[1]) Tschirch, Pringsheim's Jahresb. B. XXV, H. 3.

analysenrein zu erhalten, löste ich Toluresinotannol in Ammoniak, filtrierte und fällte es mit salzsäurehaltigem Wasser wieder aus. Nachdem durch ungefähr zehnmaliges Auflösen und Fällen dieser Körper gereinigt war, wurde der Niederschlag abfiltriert und solange mit Wasser ausgewaschen, bis alle Säure entfernt war. Obwohl ich behufs Reinigung noch andere Proben ausführte, konnte ich doch keine schnellere erzielen, sodafs ich mich auf die angegebene etwas langwierige Methode beschränken mufste, welche aber am leichtesten noch einen aschefreien Körper zu erhalten gestattete. Nun wurde derselbe bei 100° getrocknet und zunächst auf sein allgemeines Verhalten geprüft. Seine Eigenschaften sind folgende: Ein dunkelbraunes, geschmack- und geruchloses, neutral reagierendes Pulver. In Ammoniak, Aceton, Eisessig, Alkalicarbonaten löst es sich leicht mit brauner Farbe auf, schwerer löslich ist es in konzentriertem Alkohol, etwas leichter in mit wenig Wasser verdünntem Alkohol. Aus seiner Lösung in Aceton und Eisessig fällt es beim Verdünnen mit Wasser als hellbrauner Niederschlag wieder aus. Ferner löst es sich in konzentrierter und verdünnter Kalilauge, aus welcher letzteren Lösung es sich auf Zusatz von konzentriertem Kali nicht ausscheidet. Von Chloroform, Benzol, Toluol, Aether und Schwefelkohlenstoff werden nur Spuren aufgenommen; in Essigäther ist es nur teilweise löslich. In heifsem Wasser sinkt es zu Boden und schmilzt beim Kochen nicht mehr zusammen, hat also vollständig den Harzcharakter verloren. Wird eine alkoholische Lösung in der Kälte mit alkoholischem Kali versetzt, so fällt aus der konzentrierten Lösung ein amorpher, dunkelbrauner Niederschlag von Resinotannolkalium aus, welcher leicht löslich ist in Wasser. Aus keinem seiner Lösungsmittel; Eisessig, Aceton, Alkohol konnte Toluresinotannol krystallisiert erhalten werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tief kirschroter Farbe, was, wie wir später sehen werden, auf einer Sulfonierung beruht. Auf Zusatz von Wasser fällt es beim Erwärmen in Form weinroter Flocken wieder aus. Diese Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wurde auf ihr spektralanalytisches Verhalten untersucht, und zwar nach der von Tschirch [1]) angegebenen Methode und mit dem dort beschriebenen Apparate. Bei

[1]) Tschirch, Archiv d. Pharm. 1884, S. 136.

einer Schichtendicke von 20 mm zeigt sich ein undeutlich begrenztes Band etwa zwischen $\lambda = 480\ \mu$ und $550\ \mu$; Blau und Violett wurden durchgelassen. Bei steigender Schichtendicke wird das Band dunkler und etwas schärfer begrenzt; bei einer Schichtendicke von 35 mm ist die Lösung im durchfallenden Lichte lebhaft rot mit einem Stich ins Bläuliche und liegt das nunmehr dunkle Band zwischen $\gamma = 490$ und $550\ \mu$. Auch jetzt wird noch Violett durchgelassen. Wird die Schichtendicke auf 45 mm gesteigert, so rückt das Band bis $\lambda = 560\ \mu$ vor und gleichzeitig wird Blau und Violett fast vollständig ausgelöscht, so dafs man fast nur noch eine Endabsorption wahrnehmen kann. Bei weiterer Steigerung der Schichtendicke erscheint die Lösung im auffallenden Lichte tiefrot, Blau und Violett sind fast vollständig absorbiert und die Endabsorption mit dem Bande verschmolzen, welches nunmehr ungefähr bis $\lambda = 570\ \mu$ reicht. Ganz dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 700$ und $630\ \mu$ durch.

Durch konz. Salpetersäure wird Tuloresinotannol zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Mit konz. Salzsäure färbt es sich tiefschwarz; eine gleiche Reaktion zeigen die Eichenphlobaphene[1]). Seine Gerbstoffnatur wird ferner durch folgende Reaktionen noch charakterisiert. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz, durch Kaliumbichromat rotbraun und durch Bleiacetat hellbraun gefällt. Eine Lösung in verdünntem Alkohol wird auf Zusatz von verdünnter Leimlösung ebenfalls gefällt; dieser Niederschlag erwies sich viel voluminöser, als der aus einer Leimlösung nur durch verdünnten Alkohol allein erhaltene. Zwecks einer Schmelzpunktbestimmung erhitzt, färbte es sich bei ca. 200° C. dunkler und sinterte zusammen, indem es sich vollständig zersetzte; ein eigentliches Schmelzen konnte nicht beobachtet werden. Dieselbe Eigenschaft weisen auch die Gerbstoffe auf. Durch Erhitzen mit metallischem Natrium und Nachweis des entstandenen Cyanmetalls durch Lösen der Schmelze in Wasser, Zugabe von Alkali, einiger Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, Aufkochen und Uebersättigen mit Salzsäure (Bildung von Berliner Blau) konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden.

---

[1]) Böttinger Annal. Chem. 202. 278.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode konnte nicht ausgeführt werden, da sich Toluresinotannol sowohl in Eisessig mit dunkelbrauner, als in geschmolzenem Phenol mit tiefrotbrauner Farbe löst, wodurch eine genaue Beobachtung des Erstarrungspunktes ausgeschlossen war, andererseits ich auch nicht festzustellen vermochte, ob durch die Lösung eine Veränderung des Toluresinotannols eingetreten sei.

Oben erhaltenes, durch vielfaches Fällen gereinigtes Produkt hinterliefs, auf Platinblech geglüht, keinen Rückstand mehr. Die Elementaranalysen im Sauerstoffstrom ausgeführt ergaben folgende Resultate:

I. 0,1450 g Substanz über Schwefelsäure getrocknet ergaben 0,360 g CO_2 und 0,074 g H_2O.
II. 0,1120 g derselben Substanz gaben 0,2780 g CO_2 und 0,06 g H_2O.
III. 0,1630 g Substanz bei 100° C. getrocknet, gaben 0,402 g CO_2 und 0,086 g H_2O.
IV. 0,1170 g Substanz bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2890 g CO_2 und 0,061 g H_2O.
V. 0,1792 g derselben Substanz gaben 0,4451 g CO_2 und 0,095 g H_2O.
VI. 0,1330 g Substanz bei 110° C. getrocknet, gaben 0,3301 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.
VII. 0,1095 g derselben Substanz gaben 0,2724 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
VIII. 0,1070 g derselben Substanz gaben 0,2660 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.
IX. 0,1096 g Substanz bei 120° C. getrocknet, gaben 0,270 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C =	67,65	67,67	67,25	67,35	67,65	67,66	67,76	67,75	67,18
H =	5,65	5,89	5,85	6,06	5,94	6,01	5,92	5,79	6,20

Berechnet für: $C_{17}H_{18}O_5$

C = 67,54
H = 5,96

Aus diesen Prozentzahlen wurde für das Toluresinotannol die Formel $C_{17}H_{18}O_5$ berechnet.

Vergleicht man diese Formel mit der Formel des Peruresinotannols, welche nach den Untersuchungen von Trog[1]) $C_{18}H_{20}O_5$ ist, so ergiebt sich, dafs das Peruresinotannol nicht identisch mit dem Toluresinotannol, wohl aber ein Homologes desselben ist, indem es sich durch ein Mehr von CH_2 von demselben unterscheidet.

[1]) Archiv d. Pharm. 232. Bd., 1. Heft. 1894. p. 84.

Wenn es erlaubt ist, aus dieser Thatsache Schlüsse auf die Verwandtschaft der Balsam liefernden Bäume zu ziehen, so sollte man meinen, dafs der Perubalsambaum mit dem Tolubalsambaum identisch nicht sein könne, da eine Differenz in der Gewinnungsweise eine Differenz in der Zusammensetzung der Harzalkohole nicht zu erklären vermag.

Destillationen mit Zinkstaub.

Mit dem vierfachen Gewicht Zinkstaub im Verbrennungsrohr destilliert, lieferte das Toluresinotannol eine geringe Ausbeute einer braunen, bei durchscheinendem Lichte rotviolett schimmernden dicklichen Flüssigkeit, welche stark nach Kreosot und Phenol roch. Nach vielfachen Versuchen erwies sich obiges Verhältnis 1+4 als das ergiebigste. Fast gleich war die Ausbeute bei Zinkstaubdestillationen im Wasserstoffstrome, welche ebenfalls mit dem Harzalkohol vorgenommen wurden. Das von 65 Destillationen resultierende Oel, welches ca. 50,0 g betrug, wurde behufs Bindung der Phenole und Kresole mit Natronlauge versetzt und mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis derselbe sich nicht mehr färbte. Die ätherische Lösung zeigte starke Fluorescenz. Nach Abdunsten des Aethers hinterblieb eine dunkelbraune Flüssigkeit von brenzlichem Geruch. Behufs Krystallisation wurde sie längere Zeit in der Kälte sich selbst überlassen.

Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert und mit Aether ebenfalls ausgeschüttelt. Letzterer wurde abdestilliert und der Rückstand einige Wochen der Kälte ausgesetzt. Leider konnte keine Krystallausscheidung nach dieser Zeit beobachtet werden. Wie eine vorläufige Untersuchung ergab, konnte die restierende dicke Schmiere als ein Körper phenol- oder kresolartiger Natur erkannt werden. Mit Wasser ausgekocht und filtriert wurde auf Zusatz von Bromwasser ein reichlicher, flockiger Niederschlag, jedenfalls von Tribromphenol: $C_6 H_2 Br_3 . OH$ erhalten; bei Anwendung von überschüssigem Brom wurde neben Tribromphenol auch Tribromphenolbrom $C_6 H_2 Br_3 . OBr$ gebildet. Beide Niederschläge wurden nicht näher charakterisiert. Mit Eisenchlorid versetzt, gab die wässerige, rotgefärbte Lösung eine graugrüne Färbung, was auf Kreosot schliefsen liefs.

Da sich nach Wochen aus dem die Kohlenwasserstoffe enthaltenden Aetherrückstand nichts abgeschieden hatte, wurde derselbe der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

I.	Fraktion von	175—190° C.	hellgelbes, nach Naphtalin riechendes Oel.
II.	„	„ 190—220° C.	Je höher der Siedepunkt, desto dunkler gefärbt, voraussichtlich Vermischung von Fraktion 1 und 5, da ja auch kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden konnte.
III.	„	„ 225—255° C.	
IV.	„	„ 255—270° C.	
V.	„	„ 270—285° C.	dickflüssiges braunes Oel.

Die Fraktionen, welche fast ein und denselben Geruch aufwiesen und deren Ausbeute eine nur geringe war, wurden nun der Kälte ausgesetzt. Nach Verlauf von etwa einem Monat hatte sich aus Fraktion 5 eine krystallinische Masse ausgeschieden, welche sich jedoch nur sehr schwer von der öligen Flüssigkeit der geringen Menge wegen trennen liefs. Sie wurde mit Filtrierpapier abgepreſst und getrocknet. Zu einer weiteren Reinigung waren die Krystalle nicht ausreichend. Ihr Schmelzpunkt lag bei ca. 85° C. (unkorr.). Dieselben wiesen einen deutlichen Geruch nach Naphtalin auf; auch liefs ja die Nähe des Schmelzpunktes auf die Anwesenheit des Napthalins, welches bei 79,2° C. schmilzt, schliefsen und trug jedenfalls die Verunreinigung der Krystalle dazu bei, dafs der Schmelzpunkt nicht stimmte. Konzentrierte Salpetersäure wirkte auf die einzelnen Fraktionen sehr energisch ein. Bei den zuerst übergegangenen Anteilen war die Reaktion am heftigsten und konnte ein unverkennbar aromatischer Geruch konstatiert werden.

Aus dem beschriebenen Versuch geht somit hervor, dafs die Reduktionsprodukte beim Tolubalsam aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Es ist namentlich von Interesse und glaube ich bestimmt zur Annahme Veranlassung zu haben, dafs das Toluresinotannol bei der Reduktion Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe (Naphtalin) liefert.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Toluresinotannol.

Toluresinotannol wurde mit 30 proz. Salpetersäure unter häufigem Umschütteln bei mäfsiger Wärme behandelt. Unter Entwicklung von Stickstoffoxyden löste es sich mit dunkelgelber Farbe. In

Wasser gegossen fielen gelbe Flocken aus, welche jedoch beim Erwärmen sich wieder vollständig lösten. Die filtrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand von neuem mit Wasser versetzt und eingedampft und dieses so lange wiederholt, bis alle freie Salpetersäure sich verflüchtigt hatte. In Wasser aufgenommen, schieden sich beim Erkalten weifse lange Krystalle aus, welche von der Mutterlauge getrennt wurden und in Wasser gelöst nach dem Ansäurern mit Essigsäure mit Chlorcalcium den charakteristischen weifsen Niederschlag von Calciumoxalat gaben, sich somit als Oxalsäure erwiesen. Auch die übrigen Reaktionen stimmten auf Oxalsäure.

Die Mutterlauge liefs durch ihre intensive gelbe Farbe auf Pikrinsäure schliefsen. Wolle und Seide wurden durch die Lösung dauernd gelb gefärbt; sie zeigte saure Reaktion und stark bitteren Geschmack. Zum Sieden erhitzt, entstand, mit einer heifsen, konzentrierten Lösung von Cyankalium versetzt, zunächst eine dunkelrote Färbung unter Bildung von Isopurpursäure; beim Erkalten schieden sich braunrote, metallisch glänzende Schuppen des Kalisalzes der im freien Zustande nicht bekannten Isopurpursäure ab. Auf Zusatz von Kalilauge fielen in der konzentrierten gelben Lösung glänzende Blättchen aus, die sich als pikrinsaures Kali erwiesen. Durch angeführte Reaktionen charakterisierte sich die in der Mutterlauge enthaltene gelbe Substanz genügend als Pikrinsäure.

Bei Anwendung einer verdünnten Salpetersäure war die Reaktion eine weniger energische und Oxalsäure wurde dabei nicht gebildet, sondern nur Pikrinsäure, welche die üblichen Reaktionen gab.

Aus eben Angeführtem ist somit mit Sicherheit nachgewiesen, dafs Toluresinotannol durch konzentrierte Salpetersäure in Oxalsäure und Pikrinsäure, durch verdünnte glatt in Pikrinsäure übergeführt wird.

Ein gleiches Verhalten zeigt Peruresinotannol Salpetersäure gegenüber.

Verhalten von Toluresinotannol gegen Brom.

In eine Lösung von Toluresinotannol in Essigsäure, der einige Tropfen Wasser zugefügt waren, wurde Brom tropfenweise eingetragen, wodurch sich das Gemisch unter Entwicklung von Brom-

wasserstoff stark erwärmte. Ich erwärmte nun solange, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte und dampfte auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und die Lösung in Wasser gegossen. Es resultierte ein rotbrauner, amorpher Rückstand, welcher abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. In Alkohol und Essigsäure ist er leicht löslich, nur teilweise in Aceton, Alkali, Aether und Chloroform. Krystallisiert konnte er nicht erhalten werden. Nach dem Glühen mit Kalk konnte durch Silbernitrat ein starker Gehalt an Brom nachgewiesen werden. Die quantitativen Bestimmungen ergaben Produkte von konstantem Bromgehalt.

Toluresinotannolkaliumverbindung.

Um die Kaliumverbindung des Toluresinotannols analysenrein darzustellen, löste ich dasselbe in möglichst wenig absolutem Alkohol und versetzte die filtrierte Lösung mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge. Die ausgeschiedene amorphe, graubraune Kaliumverbindung wurde abfiltriert und möglichst bei Luftabschluss solange mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis derselbe farblos abfloss und nicht mehr alkalisch reagierte. Der Niederschlag wurde dann bei sehr gelinder Wärme getrocknet, wobei er sich etwas dunkler färbte.

Diese Kaliumverbindung ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich; schon beim Trocknen und längeren Aufbewahren zersetzt sie sich in freies Toluresinotannol. Verdünnte Säuren fällen aus der wässrigen Lösung den Harzalkohol wieder. Auf Platinblech erhitzt, bläht sie sich auf und verkohlt. Gleiche Eigenschaften zeigt die Peruresinotannolkaliumverbindung.

Um das Kalium zu bestimmen, wurde frisch bereitete und rasch getrocknete Substanz in einer Platinschale sorgfältig verascht, durch Zusatz von reinem Ammonsulfat in Kaliumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

I. 0,3310 g Substanz bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben 0,085 g K_2SO_4.

II. 0,444 g derselben Substanz ergaben 0,113 g K_2SO_4.

III. 0,353 g Substanz einer anderen Probe ergaben 0,088 g K_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{17}H_{17}O_5K$
	I.	II.	III.	
K =	11,51 Proz.	11,4 Proz.	11,17 Proz.	11,47 Proz.

Die Menge des gefundenen Kaliums stimmt auf eine Monokaliumverbindung.

Um den Wassergehalt zu bestimmen erhitzte ich Toluresinotannolkalium im Trockenschrank auf 100° C. Bei höherer Temperatur konnte keine weitere Gewichtsabnahme konstatiert werden, wodurch ausgeschlossen ist, dafs H_2O in der Verbindung enthalten ist. Somit kommt dem Toluresinotannolkalium die Formel

$$C_{17}H_{17}O_5K$$ zu.

Eine Wasserabspaltung durch Destillation des Harzalkohols mit Phosphorpentoxyd und Kaliumbisulfat konnte nicht herbeigeführt werden. In beiden Fällen betrug die Ausbeute nur wenige Tropfen. Ebenso verlief die trockne Destillation negativ. Es resultierte nur eine geringe Spur einer dunkelbraunen, schweren Flüssigkeit, welche stark nach Holzessig roch. Toluolgeruch konnte nicht wahrgenommen werden und mufs daher das bei der Destillation des Rohharzes auftretende Toluol[1]) auf die Anwesenheit der übrigen Bestandteile des Tolubalsam's zurückgeführt werden.

Oxydationsversuch des Toluresinotannols.

Die Verwendbarkeit des Kaliumpermanganats in neutralen, sauren und alkalischen Flüssigkeiten, sowie seine Eigenschaft sich bei der Oxydation zu entfärben und dadurch den Endpunkt seiner Wirksamkeit meist sehr leicht erkennen zu lassen, veranlafste mich, es anzuwenden. Toluresinotannol wurde zu diesem Zweck in verdünnter Kalilauge gelöst und von Zeit zu Zeit Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Der braune Rückstand wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Weder dem Niederschlag noch dem Filtrat konnte durch Alkohol, Aether, Chloroform irgend etwas entzogen werden.

Einen weiteren Oxydationsversuch stellte ich mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure an. Das zu oxydierende Toluresinotannol wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure versetzt. Der schwarz gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert und gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen resultierte ein schwarzes, amorphes, sehr elektrisches Pulver, welches

[1]) Ueber das Toluol vergleiche Flückiger, Pharmakognosie III. Auflage 1891, p. 148.

auch in seinem Verhalten ganz andere Eigenschaften aufwies, ein Beweis, dafs eine Veränderung mit ihm vorgegangen war. Es ist fast unlöslich geworden und konnte nicht aschefrei erhalten werden.

Nachweis von Methoxyl.

Um der Konstitution des Toluresinotannols etwas näher zu treten, stellte ich Versuche an, ob eventuell Methoxylgruppen drin vorhanden seien. Hierzu benutzte ich das Verfahren zum quantitativen Nachweis von Methoxyl von S. Zeisel[1]). Die Reaktion verlief sehr leicht und nahm nur kurze Zeit in Anspruch. Das entstandene Jodmethyl wurde in alkoholische Silbernitratlösung eingeleitet, um so eine äquivalente Fällung von Jodsilber zu erhalten. Das Gewicht des Jodsilbers ist dann das Mafs für die Menge des entstandenen Methyljodids und, da dieses durch die Jodwasserstoffsäure nur aus den vorhandenen Methoxylen gebildet werden kann, auch das Mafs für den Methoxylgehalt der zu untersuchenden Substanz.

Das erhaltene Jodsilber wurde in der üblichen Weise zur Wägung gebracht. Folgendes sind die Resultate:

I. 0,3696 g Toluresinotannol lieferten 0,3524 Jodsilber.
II. 0,410 g „ „ 0,3890 „
III. 0,2686 g „ „ 0,2540 „

Berechnet für: $C_{16}H_{15}O_4 . OCH_3$	Gefunden:		
	I.	II.	III.
31 OCH_3	37,8	37,7	37,55

Eine Methoxylgruppe verlangt 31, zwei würden 62 verlangen. Wenn ich wagen darf, aus diesen Zahlen Schlüsse zu ziehen, so würden die gefundenen Zahlen auf die Anwesenheit einer Methoxylgruppe schliefsen lassen, und würde demnach dem Toluresinotannol zunächst die Formel $C_{16}H_{15}O_4 . OCH_3$ zu geben sein.

Acetylierung des Toluresinotannols.

Da ich vermutete, dafs das Toluresinotannol ein alkoholartiger Körper sei, versuchte ich zunächst die Acetylierung. Feingepulvertes Toluresinotannol wurde im Rohr mit Essigsäureanhydrid 48 Stunden

[1]) Monatshefte für Chem. 1885, Band VI, p. 989.

lang auf 150° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war ein geringer Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt, welches seine Farbe nicht geändert hatte, wurde in Alkohol gegossen, wodurch ein gelber Niederschlag ausfiel. Die überstehende Flüssigkeit war bräunlich gefärbt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Alkohol ausgewaschen, bis keine Essigsäure mehr im Filtrat vorhanden war.

Das Acetylderivat stellte ein ockergelbes, stark elektrisches Pulver dar, das durch Verseifung einerseits Essigsäure lieferte, welche durch die gewöhnlichen Reaktionen (Kakodylreaktion, Essigätherreaktion) nachgewiesen wurde, andrerseits das ursprüngliche Toluresinotannol. Es ist unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, nur teilweise löslich in Benzol und Toluol, leicht löslich dagegen in Aceton, Chloroform, Eisessig, heifser Natronlauge und Essigäther. Aus keinem dieser Lösungsmittel konnte es krystallisiert erhalten werden. Mit konz. Salzsäure giebt es die schwarze Färbung wie das Toluresinotannol nicht, d. h. die Gerbstoffnatur des Toluresinotannols ist durch den Eintritt der Acetylgruppe maskiert. Auf Zusatz von Eisenchlorid giebt seine Lösung ebenfalls keine Reaktion. In seinen Eigenschaften stimmt es mit dem Acetylderivat des Peruresinotannols vollständig überein.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers, im Sauerstoffstrome ausgeführt, lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0,1650 g Substanz ergaben 0,40 g CO_2 und 0,0876 g H_2O
II. 0,120 g „ „ 0,291 g „ „ 0,007 g „

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{17}H_{17}O_5CH_3CO$	I.	II
C = 66,27 Proz.	66,11 Proz.	66,13 Proz.
H = 5,81 Proz.	5,87 Proz.	5,83 Proz.

Die analysierte Substanz stimmt auf Monoacetyl-Toluresinotannol $C_{17}H_{17}O_5CH_3CO$.

Benzoylierung des Toluresinotannols.

Behufs weiteren Nachweises, dafs das Toluresinotannol durch das Vorhandensein von Hydroxyl ein Alkohol ist, wandte ich die auf Bildung von Benzoesäureester beruhende Reaktion an. Ich löste zu diesem Zweck dasselbe in verdünnter Natronlauge und durchschüttelte die Lösung einige Minuten in der Kälte kräftig mit

Benzoylchlorid. Es durfte nur ein kleiner Ueberschufs von diesem vorhanden sein. Das Ausscheiden von festem Benzoat deutete schon auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Die Reaktion verlief sehr stürmisch, unter starker Erwärmung schied sich eine gelbe, schmierige Masse ab; die überstehende Schicht war fast farblos. Nach der Filtration wurde der Niederschlag mit Alkohol, dann Wasser ausgewaschen, um es von Benzoylchlorid zu befreien und aschenfrei zu erhalten. Um eine Zersetzung durch zu starkes Trocknen zu vermeiden, denn schon bei 50° C. zersetzt es sich unter Abspaltung freier Säure, wurde dasselbe im Exsikkator getrocknet und dann auf seine allgemeinen Eigenschaften geprüft.

Das Benzoylderivat stellt ein gelbbraunes, sehr leichtes Pulver dar, welches sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen vom reinen Harzalkohol sehr unterscheidet. Im Gegensatz zu demselben ist es in kaltem, wie heifsem Alkohol unlöslich geworden, ebenfalls in kalter Natronlauge, Ammoniak und Aether. In heifser Natronlauge Chloroform, Aceton und Eisessig löst es sich mit brauner Farbe. Mit konz. Salzsäure zeigt es ebenfalls nicht die schwarze Färbung, wie das Toluresinotannol, d. h. die Gerbstoffnatur wird auch durch den Eintritt der Benzoylgruppe maskiert. Alle Versuche, den Körper krystallinisch zu erhalten, schlugen, wie bei der Acetylverbindung, fehl. Am Rückflufskühler mit Kalilauge verseift, wurde Toluresinotannol und Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121° C. erhalten, ein Beweis, dafs Benzoesäure in's Molekül eingetreten ist. Auch dieses Derivat hat dieselben Eigenschaften wie das entsprechende des Peruresinotannols.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,1246 g Substanz ergaben 0,3246 g CO_2 und 0,0632 g H_2O
II. 0,1364 g „ „ 0,3554 g „ „ 0,067 g „

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{17}H_{17}O_5C_6H_5CO$	I.	II.
C = 70,93 Proz.	71,02 Proz.	71,04 Proz.
H = 5,41 Proz.	5,63 Proz.	5,42 Proz.

Auch diese Zahlen stimmen auf eine Monobenzoylverbindung von der Formel $C_{17}H_{17}O_5C_6H_5CO$.

Cinnamylderivat.

Behufs Cinnamylierung mufste ich mir erst Cinnamylchlorid darstellen. Durch Einwirkung gleicher Moleküle Zimmtsäure und Phosphorpentachlorid und nachheriges Abdestillieren des Phosphoroxychlorids auf dem Wasserbade im Vakuum wurde ein bräunlich gefärbtes Oel erhalten, das sich bei stark vermindertem Druck gröfstenteils unzersetzt überdestillieren liefs und in der Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Toluresinotannol wurde nun in 15proz. Natronlauge gelöst und die Lösung mit Cinnamylchlorid versetzt. Ein Ueberschufs hiervon mufste vermieden werden, da sonst unverändertes Toluresinotannol mit ausfallen würde. Es resultierte ein graubraunes Pulver, welches in der Farbe ganz verschieden war von dem ursprünglichen Harz. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in heifsem, teilweise in Aether, Natronlauge, Ammoniak, Toluol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich dagegen in Aceton, Chloroform, Essigäther und Eisessig. Mit konz. Salzsäure giebt es, analog dem Acetyl- und Benzoylderivat, keine Schwarzfärbung. Durch Verseifung erhielt ich wieder die beiden Komponenten Toluresinotannol und Zimmtsäure vom Schmelzpunkt 133° C. Leider konnte das Produkt nicht aschefrei erhalten werden, nahm auch während der Reinigung eine andere Farbe an, ein Beweis, dafs eine Zersetzung eingetreten sein mufste. Mit dem Derivat des Peruresinotannols stimmte es sowohl in seinen Löslichkeitsverhältnissen, sowie sonstigen Eigenschaften nicht völlig überein.

Durch die Einführung einer Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylgruppe ist mit Sicherheit erwiesen, dafs das Toluresinotannol eine Hydroxylgruppe enthält und infolgedessen auch Alkoholnatur hat. Die Esternatur des Rohharzes wäre auch bewiesen, denn durch Verseifung wird der Tolubalsam in seinen Alkohol Toluresinotannol und in Zimmtsäure neben Benzoesäure gespalten.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Toluresinotannol wurde in Alkohol gelöst und mit der doppelten Menge salzsauren Hydroxylamins am Rückflufskühler nach Zugabe von etwas Natronlauge einige Stunden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt in Wasser ausgegossen, der hellbraune Nieder-

schlag auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei gelinder Wärme stellte er ein gelbes Pulver dar, das mit metallischem Natrium geglüht, keine Stickstoffreaktion gab. Es hatte also eine Oximbildung nicht stattgefunden.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

In verdünntem Alkohol gelöstes Toluresinotannol wurde mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Zufügung von Natriumacetat in der Wärme behandelt. Der Kolbeninhalt wurde in Wasser gegossen, wodurch ein rotbrauner Körper ausfiel, welcher jedoch ebenfalls keinen Stickstoffgehalt nachweisen liefs.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Toluresinotannol.

120,0 g Kalihydrat wurden in einer Nickelschale unter Zugabe einer Kleinigkeit Wasser geschmolzen. In diese Lösung wurde nach und nach in kleinen Portionen 30,0 g Toluresinotannol unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln eingetragen, wodurch das Gemisch sich anfangs stark aufblähte und bald eine dunklere Färbung annahm. Es wurde nun so lange weiter erhitzt, bis alles gleichmäfsig verteilt war und dann die Schmelze einige Zeit im ruhigen Flusse erhalten Nach dem Erkalten wurde dieselbe in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich eine schwarze, schmierige Masse abschied. Das klare, braungefärbte Filtrat besafs einen unangenehmen fäkalartigen Geruch. Behufs Gewinnung etwa vorhandener Fettsäuren wurde ein Teil der Lösung auf dem Sandbade destilliert. Das resultierende farblose, schwach sauer reagierende, stinkende Destillat wurde mit Soda neutralisiert und eingedampft. Nach dem Ansäuern desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether hinterliefs derselbe nach dem Abdunsten eine rotbraune Flüssigkeit, welche stark nach Essigsäure roch. Beim Erwärmen mit Alkohol und demselben Volumen konz. Schwefelsäure trat deutlicher Geruch nach Essigäther auf und erwies sich somit gefundene Säure als Essigsäure. Neben dem Geruch nach Essigsäure war noch ein Geruch nach Baldriansäure zu konstatieren, doch war die Menge zur näheren Identifizierung zu gering.

Der nach der Destillation in der Retorte befindliche Rückstand, sowie restierendes Filtrat wurden verschiedene Male mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach längerem Stehen schieden sich in der Kälte Krystallnadeln ab, welche, abfiltriert und ausgewaschen, sich sehr leicht in heifsem Wasser lösten. Mit Eisenchlorid gab die wässrige Lösung eine intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Sodalösung in eine bläuliche, auf weiteren Zusatz in Rot überging. Gefundene Säure mit Tierkohle gereinigt und umkrystallisiert, hatte einen Schmelzpunkt von 198° C. (unkorr.) und erwies sich somit als Protocatechusäure. Da sich nach längerem Stehen in der Kälte keine Krystalle mehr abschieden, die Lösung jedoch sich dunkel gefärbt hatte und vermuten lies, dafs noch Protocatechusäure darin enthalten sei, wurde die mit Wasser verdünnte Lösung mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt und filtriert. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat wurde auf dem Dampfbade eingeengt und durch nochmalige Behandlung mit Bleiacetat gereinigt. Aus der farblosen Lösung krystallisierten nach einiger Zeit Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Reinigen mit Tierkohle sich durch ihre Identitätsreaktionen als Protocatechusäure erwiesen. Leider konnten dieselben selbst nach verschiedenen Reinigungsmethoden nicht ganz weifs erhalten werden. Die Ausbeute war eine sehr geringe.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Die charakteristische kirschrote Färbung, welche bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Tolubalsam entsteht und welche in fast sämtlichen Litteraturangaben ohne nähere Begründung als charakteristisch angeführt wird und welche auch bei der Einwirkung auf Toluresinotannol eintritt, liefs in mir die Vermutung aufkommen, dafs sich dieser Harzalkohol sulfonieren lasse, also an Stelle von Wasserstoffatomen die Gruppe HSO_3 eingeführt werden kann. Zu diesem Zwecke wurde Toluresinotannol in konz. Schwefelsäure aufgelöst und die kirschrote Lösung behufs Ausfällung in eine nicht zu grofse Menge Wasser gegossen und abfiltriert. Wurde viel Wasser verwendet, so löste sich der Niederschlag wieder auf. Der

so erhaltene violette Niederschlag wurde in Wasser gelöst und die noch saure Lösung mit Baryumcarbonat neutralisiert. Da dem Baryumsulfat ein unlösliches, bezüglich schwerlösliches, violett gefärbtes Baryumsalz einer Sulfosäure beigemischt zu sein schien, so wurde der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Durch Alkohol, Aether etc. konnte demselben nichts entzogen werden. Um die Sulfosäure in Freiheit zu setzen, wurde der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abfiltriert. Es resultierte ein violettbraun gefärbtes Filtrat, welches jedoch mit Aether ausgeschüttelt nichts an denselben abgab. Dasselbe wurde nun eingeengt und der Rückstand mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab. Der nach dem Trocknen schwarz violette, blättrige, sammtartig sich anfühlende Niederschlag wurde mit Natrium geschmolzen. Auf Zusatz von Nitroprussidnatrium zu der wässrigen Lösung der Schmelze trat intensive violette Färbung ein, was darauf schliefsen liefs, dafs die Sulfogruppe in der That in's Molekül eingetreten war.

Reduktionsversuch des Toluresinotannols.

Toluresinotannol wurde in Essigsäure unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt, indem von Zeit zu Zeit Zinkstaub eingetragen wurde. Schon nach wenigen Stunden trat eine hellere Färbung der anfangs rotbraunen Lösung ein, indem sich am Boden der unzersetzte Zinkstaub, sowie eine gelbliche Masse abschied. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, um das gebildete Zinkacetat zu entfernen, in Alkohol gelöst und vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltriert. Auf Zusatz von Wasser zum Filtrat fielen gelblich weifse Flocken aus, welche abfiltriert und ausgewaschen wurden. Dieselben zeigten keine Gerbstoffreaktion mehr. Durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser suchte ich den Körper aschefrei zu erhalten, wobei er sich jedoch immer dunkler färbte, ein Zeichen, dafs wohl eine Reduktion eingetreten war, durch den Luftsauerstoff aber auch eine Oxydation wieder.

Chemische Untersuchung der Rinde von Toluifera Balsamum.

Die chemische Untersuchung des Tolubalsams legte die Frage nahe, ob die Bestandteile desselben bereits in der Pflanze vorge-

bildet seien oder erst gelegentlich des Harzungsprozesses gebildet werden. Zur Entscheidung dieser Frage war eine chemische Untersuchung der Rinde erforderlich. Die mir von Herrn Professor Tschirch zur Verfügung gestellte Rinde stammte von jüngeren Stämmen, die noch nicht angeschnitten waren und infolgedessen auch noch nicht geharzt hatten. Sie hatte einen Durchmesser von 8 mm, besafs gelblich weifse Farbe und war mit zahlreichen gelbbraunen Tupfen durchsetzt, welche, wie die mikroskopische Untersuchung erwiefs, aus zahlreichen Sklereïdennestern bestehen. Die primäre Rinde ist bei dieser Dicke bereits abgestofsen. Die Rinde besitzt einen höchst angenehmen Geruch nach Cumarin.

750,0 g grob gepulverte Rinde wurde bei gelinder Wärme getrocknet, um möglichst alle Feuchtigkeit zu entfernen und dann mehrmals mit viel Aether solange ausgezogen, bis derselbe sich nicht mehr färbte. Bei Anwesenheit von Tolubalsam müfste sich derselbe, als in Aether löslich, darin vorfinden. Die gelb gefärbten ätherischen Auszüge wurden nun vereinigt und ein Teil davon genommen und der Aether vorsichtig abdestilliert. Es hinterblieb ein braunes, dickes, harzartiges Extrakt, das den intensiven Geruch der Rinde hatte. Ein Teil wurde mit Kalilauge und Kaliumpermanganat erwärmt, wobei aber keine Spur von Benzaldehyd entwickelt wurde, wodurch die Abwesenheit von Zimmtsäure bewiesen war. Um event. in dem mit Aether aus der Rinde erhaltenen Extrakt esterartige Körper nachzuweisen, erwärmte ich einen Teil desselben mehrere Stunden am Rückflufskühler mit Kalilauge. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch aus der vorher klaren, dunkelbraunen Lauge eine schwarzbraune klebrige Masse ausgefällt wurde. Im Filtrat konnte weder Zimmtsäure noch Benzoesäure nachgewiesen werden. Ein anderer Teil der harzartigen Substanz wurde mit heifsem Wasser behandelt, um eventuell vorhandene Zimmtsäure, Benzoesäure oder Cumarin zu lösen. Das Wasser trübte sich, jedoch, schied sich in der Kälte nichts aus und konnte keiner dieser Körper nachgewiesen werden. Der wässerige Auszug gab mit Eisenchlorid nur schwache Gerbstoffreaktion. Der Phloroglucinnachweis verlief negativ. Mit Aether ausgeschüttelt, und abgedunstet hinterblieb ein geringer brauner Rückstand, welcher unverkennbar nach Cumarin roch.

Ein anderer Teil obiger ätherischer Lösung wurde nach Abdunsten des Aethers mit heifsem Alkohol behandelt, worin sich der Aetherrückstand löste und beim Erkalten gelblich-weifse Flocken fallen liefs. Dieser wachsartige Niederschlag wurde bei gelinder Wärme getrocknet und zeigte einen Schmelzpunkt von 65° C. (unkorr.) „Er roch intensiv und charakteristisch" loheartig. In Wasser war er unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leichtlöslich dagegen in Chloroform und Aether. Dieser wachsartige Körper stammte wahrscheinlich aus dem Kork der Rinde.

Ferner wurde ein Teil des Aetherauszuges mit 2 Proz. Natronlauge geschüttelt, wodurch dieselbe braun gefärbt wurde. Nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure schied sich eine braune klebrige Masse ab. Dieselbe mit Natronlauge und Kaliumpermanganat erhitzt, gab keine Benzaldehydreaktion. Sie war leichtlöslich in Alkohol und wird mit alkoholischem Kali wieder gefällt. (Resinotannolreaktion.) Eine vorgenommene Verseifung war resultatlos. Da der Tolubalsam in Aether vollständig löslich ist, so hätten sich seine sämtlichen Bestandteile in dem ätherischen Auszuge vorfinden müfsen. Doch ist dies nicht der Fall.

Der charakteristische Geruch nach Cumarin veranlafste mich, auch auf dieses zu prüfen. Der Rest der ätherischen Lösung wurde durch Abdampfen vom Aether befreit und ein Teil des extraktähnlichen Rückstandes der Sublimation unterworfen. Leider konnte kein Sublimat erhalten werden, wenn auch der Geruch genügend charakteristisch war. Nach längerem Stehen waren jedoch in dem Rückstande deutlich farblose glänzende Prismen zu bemerken. Der andere Teil wurde mit Kali geschmolzen, um das etwa vorhandene Cumarin in Salicylsäure überzuführen und als solche nachzuweisen. Die in Wasser gelöste Schmelze gab auf Zusatz von Eisenchlorid die charakteristische Salicylsäurereaktion und war somit der Nachweis für die Anwesenheit des Cumarins geführt.

Nachdem die Rinde mit Aether erschöpft war, wurde dieselbe mit starkem, 95° Alkohol behandelt, zuerst kalt und dann auf dem Wasserbade, bis die verschiedenen Auszüge zuletzt nur schwach gelb gefärbt waren. Trotzdem die Rinde wochenlang mit neuen Mengen Alkohol ausgezogen wurde, gelang es dennoch nicht, dieselbe völlig zu erschöpfen. Es resultierte nach der Vereinigung eine

braungelbe Flüssigkeit, die nach dem Abdunsten des Alkohols eine dicke harzartige, braune Masse (30,0 g) hinterliefs, welche loheartig roch. Nach Verseifung einer Probe davon konnte auch hier nach dem Ansäuern mit Salzsäure kein krystallinischer Körper erhalten werden. Das erhaltene „Harz", wenn es überhaupt mit diesem Namen bezeichnet werden darf, löste sich in Alkalien und konnte durch Säuren wieder gefällt werden.

Behufs Prüfung auf einen Gehalt an Zucker wurde ein Teil davon mit Wasser angerührt. Das Filtrat reduzierte Fehling'sche Lösung stark.

Oben erwähntes Harz wurde nun mehrmals mit lauwarmem Wasser ausgezogen und nach Filtration mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterliefs er eine braune Masse, die mit Wasser ausgekocht sich beim Behandeln mit Vanillin und konz. Salzsäure als Phloroglucin erwies. Auf Zusatz von Eisenchlorid trat violettrote Färbung ein; seine Menge war zur weiteren Charakterisierung zu gering.

Um die in der Rinde vorhandene Gerbsäure darzustellen, wurde der wässrige Auszug aus dem Extrakt etwas eingedampft und von dem sich ausscheidenden Phlobaphen abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde dann mit Bleiessig versetzt, wobei ein gelbweifser Niederschlag ausfiel. Im Filtrat konnte durch Fehling'sche Lösung leicht wieder Zucker nachgewiesen werden. Der Niederschlag wurde nach vollständigem Auswaschen in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei abfiltriert. Durch Erhitzen wurde das Filtrat vom Schwefelwasserstoff befreit. Auf diese Weise war eine gereinigte Gerbsäurelösung erhalten worden, welche mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gab; sie gehört also zu den eisengrünenden Gerbsäuren. Beim Eindampfen schied sie fortwährend neue Mengen von Phlobaphen aus, gehörte also zu denjenigen Gerbstoffen, die leicht oxydiert werden.

Die Untersuchung der Rinde ergab also, dafs keiner der Bestandteile des Tolubalsams in der unverletzten Rinde des den Balsam liefernden Baumes vorgebildet ist und der Balsam somit pathologisches Produkt ist. Während Cumarin sich in der Rinde vorfindet, konnte dasselbe im Balsam nicht nachgewiesen werden.

Ein ähnliches Verhalten zeigte die Rinde des Perubalsambaumes.

II. Botanischer Teil.

Der botanische Teil dieser Arbeit beschränkt sich hauptsächlich auf eine Beschreibung der anatomischen Verhältnisse der Rinde des Tolubalsambaumes, sowie das Vorhandensein und die Lage der Sekretbehälter. In welcher Beziehung der Tolubalsambaum zum Perubalsambaum steht, hat bereits in der Einleitung Erwähnung gefunden. Für die anatomische Untersuchung stellte mir Herr Prof. Tschirch sein sicher bestimmtes Material zur Verfügung, welches von noch nicht verletzten Bäumen stammte und welche infolgedessen auch noch nicht geharzt hatten. Aufser einem jungen Zweigstück mit Früchten standen mir noch Rindenstücke von ca. 8 mm Durchmesser zur Verfügung, mit welchen letzteren auch die chemische Untersuchung der Rinde vorgenommen worden war.

Die Blätter von *Toluifera Balsamum Lin.* des mir vorliegenden Herbarmaterials sind unpaarig gefiedert, eiförmig, oblong, am Grunde gerundet und kurz zugespitzt. Die Fiedern stehen abwechselnd. Die Blättchen sind abwechselnd meist zu 3 Paaren angeheftet; sie erreichen eine Länge von 5—10 cm und eine Breite von 3—5 cm. Sie werden von sehr vielen gröfseren Seitennerven durchzogen und sind beiderseits kahl, auf der Oberseite schwach glänzend, auf der unteren matt. Die Blattsubstanz ist im getrockneten Zustande lederartig. Der Blattstiel ist kurz, ca. 3 mm lang. Das Blatt selbst ist bifacial gebaut. Die ziemlich schlanken Zweige sind mit gelbbrauner Rinde bedeckt, die durch zahlreiche kreisrunde bis elliptische, höchstens 1 mm lange Lenticellen kleinwarzig und hell punktiert erscheint. Die braune Spindel ist von sehr kleinen, einzelligen, gekrümmten Haaren sammtartig bedeckt. Auf der oberen Seite wird sie von einer engen Rinne durchzogen. Die Frucht ist 8—10 cm lang, am oberen verdickten Teile, welcher den Samen einschliefst, 3 cm, am flügelartig verbreiterten Stiele 2—3 cm breit; sie ist gelbbraun und geht der Flügel zuerst sehr allmählich, dann schneller in den Stiel über.

Auf dem Querschnitt bietet das innere Blattgewebe die gewöhnliche Teilung in stärkeführende Pallisadenschicht und reich durchlüftetes Schwammparenchym und ist auf beiden Seiten von einer starken Epidermis bedeckt. Die Pallisadenschicht enthält 2 Zellreihen, das Schwammparenchym ca. 8. An der Blattoberseite stehen

die Zellen senkrecht und greifen in einander ein, dicht pallisadenartig, weichen nach unten allmählig auseinander und gehen in Schwammparenchym über. Die mehrzellige Epidermis der Oberseite besteht aus relativ grofsen Zellen. Die Epidermis der Unterseite ist kleinzelliger und niedriger. Die grofsen Sekretbehälter von elliptischem Umfange liegen ausschliefslich an der Grenze zwischen Pallisadengewebe und Schwammparenchym. Die schon in den jüngsten Blättern angelegten intercellularen Sekretbehälter der Blätter von *Toluifera Balsamum* gehören zur Klasse der schizogenen[1]) Sekretionsorgane. Die den Sekretraum auskleidenden Zellen schliefsen lückenlos an einander und wölben sich in den Sekretraum vor. Bei einigen Sekretbehältern war noch in der unter der inneren Haut liegenden Partie eine resinogene Schicht[2]) wahrzunehmen in Gestalt eines der inneren Haut anliegenden schwammigen Beleges.

Ein Querschnitt durch den Hauptnerv des Blattes bot folgendes Bild:

Der Hauptnerv führt ein grofses, strahlig gebautes, herzförmiges, kollaterales Bündel. Die Gefäfse sind in Radialreihen angeordnet, die durch zarte, einreihige Markstrahlen getrennt sind. Das Cambium ist undeutlich. Der Siebteil ist mit zarten Markstrahlen durchsetzt. Umgeben ist das Ganze von einem Bastfaserring. Die Sekretbehälter, welche im Blattnerv ca. 6—8 betragen, begleiten den Nerven und liegen auf der der Blattunterseite entsprechenden Seite. Ueber dem Hauptnerv sind die Epidermiszellen gestreckt. Die Epidermis und subepidermalen Zellen am Nerv sind braun gefärbt.

Der kurze Blattstiel ist im Querschnitt fast nierenförmig und zeigt ebenfalls eine dunkel gefärbte Epidermis, welche mit zarten, hakenförmig gekrümmten Haaren besetzt ist. Unter derselben befinden sich zahlreiche Sekretbehälter, welche einen rings umlaufenden Kreis bilden. Den centralen Teil bildet ein halbmondförmiges, konkav-konvexes Bündel, welches sich ebenfalls in einen strahligen Gefäfsteil, eine zarte Cambiumzone, einen Siebteil und einen ring herumlaufenden Bastzellring differenziert.

---

[1]) Tschirch, Anatom. p. 485.
[2]) Tschirch, Pringsh. Jahrb. 1893 p. 375.

Bei einem Querschnitt durch eine $1^1/_2$ mm dicke Blattspindel befindet sich innen das centrale, aus isodiametrischen Parenchymzellen bestehende, rhombisch geformte Mark, welches von dem bereits oben erwähnten Bündelring umgeben ist. Aufserhalb desselben liegt die primäre Rinde, in welcher sich zahlreiche, ziemlich kleine, schizogene Oelbehälter befinden. Das Rindengewebe besteht aus Parenchym. Wie der Querschnitt zeigt, ist das Organ in einen Centralcylinder und eine Rindenschicht gegliedert. In Beiden befinden sich Gefäfsbündel und zwar verlaufen die der Rindenschicht in die Blattnerven, resp. Blätter und bilden also die Blattspurstränge.

Das Lupenbild eines 5 mm dicken Zweigstücks ergab an dem mir vorliegenden Materiale, dafs der centrale Bündelkreis mit Mark sich hier bedeutend verbreitert hat, was auf das sekundäre Dickenwachstum zurückzuführen ist. Der Gefäfsteil ist dabei mächtiger und die Gefäfse sind erweitert worden. Der Xylemteil besteht aus viereckig-rundlichen Zellen. Er wird in radialer Richtung von sehr zahlreichen einreihigen und zweireihigen Markstrahlen mit radial gestreckten Zellen durchschnitten, so dafs auf dem Querschnitt eine fein gefelderte Zeichnung entsteht. Die primäre Rinde ist ziemlich schmal und ist bedeckt mit dem dünnen Epidermalkork. Auch hier befinden sich noch zahlreiche schizogene Sekretbehälter in derselben. Die Siebröhren sind obliteriert und werden von einem gemischten Ring[1]) von Bastfasern und Sklereïden sehr typischer Art umgeben. Die glatte, längsstreifige Korkschicht ist besetzt mit weifslichen, querverlaufenden Lenticellen.

Die mir zur Verfügung stehende Rinde älterer Stammstücke von 8 mm Durchmesser hatte eine gelblich-weifse Farbe und war mit zahlreichen gelben Punkten durchsetzt. Nach Aufsen zeigte sie starke Borkenbildung mit zahlreichen Lenticellen, nach Innen wies sie ein glattes Aussehen auf. Ihr Geruch war höchst angenehm nach Cumarin. Die Anatomie dieser Rinde ist folgende:

Auf eine dicke braune Borke folgt eine aus kleinen Tafelzellen bestehende Korkzone, welche besonders an der Oberfläche braunrot gefärbt ist. Auf diese gedrängte Korkschicht folgt dickwandiges

[1]) Tschirch, Anatomie p. 390.

Parenchym, dann die breite von Rindenstrahlen durchzogene sekundäre Rinde. Letztere besteht hier aus obliterierten Siebröhren und Rindenparenchym, dessen Zellen im Querschnitt rundlich sind. Selbige sind mit kleinen Stärkekörnern angefüllt. In das ganze Gewebe sind zahlreiche mächtige durch Sklerotisierung von Parenchym entstandene Sklereïdennester und Bastzellen eingestreut. Erstere bilden rundliche oder längliche. sich aus dem Gewebsverbande leicht lösende, in scharfer Kontur sich gegen das Phloëmparenchym absetzende Gruppen. Die Sklereïden zeigen Tüpfelkanäle und eine tangentiale Schichtung der Wand. Die Schichten sind undeutlich, nur gegen das Lumen sind sie etwas deutlicher. Auch die Bastzellen finden sich einzeln oder in anastomosierenden Gruppen. Dieselben besitzen bedeutende Länge. Die primäre Rinde ist hier völlig abgeworfen und mit ihr auch die Sekretbehälter. In der sekundären Rinde werden neue Sekretbehälter nicht gebildet.

Auch bei Myroxylon Pereirae enthält die Rinde älterer Zweige keine Sekretbehälter; die in der primären Rinde der sehr dünnen Zweigenden enthaltenen werden ebenfalls mit derselben abgeworfen.

Vorliegende Untersuchung hat somit für den von mir untersuchten Tolubalsam folgende Resultate ergeben:

Er enthält 7,5 Proz. einer öligen, sauren, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die zum gröfseren Teil aus Benzoesäure-Benzylester und zum kleineren aus Zimtsäure-Benzylester besteht.

Ferner enthält er ca. 3 Proz. Verunreinigungen.

Styracin, freier Benzylalkohol, sowie Zimmtsäurephenylpropylester konnten nicht nachgewiesen werden.

Der Tolubalsam ist in Aether löslich.

Neben 0,05 Proz. Vanillin kommen 12—15 Proz. freie Säuren, Zimtsäure und Benzoesäure vor, letztere jedoch in geringerer Menge.

Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimtsäure neben wenig Benzoesäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das Toluresinotannol, gespalten, welches die Formel $C_{17} H_{18} O_5 = C_{16} H_{14} O_3 . OH . OCH_3$ besitzt.

Von diesem wurden nachstehende Derivate dargestellt und untersucht.

1. Toluresinotannolkalium $C_{17}H_{17}O_5K$
2. Acetylderivat $C_{17}H_{17}O_5CH_3CO$
3. Benzoylderivat $C_{17}H_{17}O_5C_6H_5CO$
4. Cinnamylderivat

Die Destillation mit Zinkstaub liefert neben Körpern phenol- und kresolartiger Natur flüssige Kohlenwasserstoffe, auf welche Salpetersäure unter Bildung aromatisch riechender Körper einwirkt. Aus den flüssigen Kohlenwasserstoffen schied sich in der Kälte ein krystallinischer Körper aus, sehr wahrscheinlich Naphtalin.

Durch Behandeln von Toluresinotannol mit konz. Salpetersäure resultierte Oxalsäure und Pikrinsäure, bei Behandlung mit verdünnter glatt Pikrinsäure.

Brom liefert amorphe, stark bromhaltige Derivate.

Durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure wurde eine Oxymethyl-Gruppe nachgewiesen.

Schmelzendes Kali zerlegt das Toluresinotannol in Protokatechusäure und Essigsäure. Daneben tritt wahrscheinlich Baldriansäure auf.

Konz. Schwefelsäure sulfoniert den Harzalkohol.

Bei der Oxydation mit Chromsäure resultiert ein stark elektrisches, amorphes, in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz verschiedenes Produkt.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin blieben nach den angewandten Methoden ohne Einwirkung.

Die Rinde enthält Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, Zucker und Cumarin, aber keinen im Balsam nachgewiesenen Körper.

Während die Rinde älterer Zweige keine Sekretbehälter enthält, finden sich dieselben in dünnen Zweigen, Blattspindeln, Blättern, Blattnerven in zahlreicher Menge. Dieselben werden bei den Zweigen mit der primären Rinde später abgeworfen.

Der Tolubalsam ist, wie die Benzoë und der Perubalsam, pathologisches Produkt.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler.
Berlin SW. 19, Jerusalemerstr. 56